RECHERCHES

SUR LA

DIPHÉNYLÉTHYLÈNEDIAMINE

ET SES DÉRIVÉS

ET SUR QUELQUES

DÉRIVÉS DE L'AMIDOCAMPHRE

THÈSE

PRRÉSENTÉE À LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BÂLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

CHARLES GASSMANN

DE MULHOUSE (ALSACE).

STRASBOURG (Alsace)
Imprimerie C. Gœller, rue Ste-Madeleine. 20.
1895.

A mes chers parents.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0050

Le présent travail a été exécuté dans le courant de l'année 1894 au laboratoire de l'École de chimie de Mulhouse sous la direction de mon vénéré maître, Monsieur le Professeur Dr *E. Nœlting,* directeur de l'école, et de Monsieur le Dr *H. Rupe,* préparateur, qui durant tout le travail m'ont secondé de leurs précieux conseils.

Qu'ils me permettent donc de leur exprimer ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciments pour tout l'intérêt qu'ils m'ont toujours porté.

I. RECHERCHES

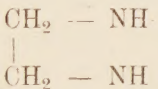
SUR LA

DIPHÉNYLÉTHYLÈNEDIAMINE

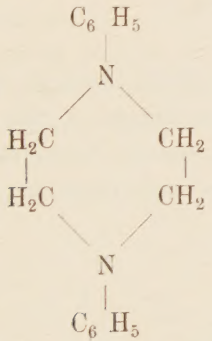
ET SES DÉRIVÉS.

INTRODUCTION.

Dans l'action du bromure d'éthylène sur l'aniline il se forme à coté de bromhydrate d'aniline les bromhydrates de deux corps bien distincts, de la diphényléthylènediamine et de la diphényldiéthylènediamine ou diphénylpipérazine, d'après *Hofmann* [1]), *Grétillat* [2]) et *Morley*[3]). Ces deux composés ont les constitutions suivantes:



Diphényléthylènediamine.



Diphényldiéthylènediamine
ou diphénylpipérazine.

[1]) Hofmann J. 1858 — 388.

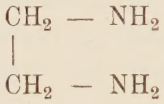
[2]) Grétillat J. 1873 — 689.

[3]) Morley, Ber. XII., 1794.

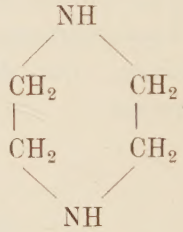
En effet la diphényléthylènediamine se transforme facilement sous l'action du bromure d'éthylène en diphényl-diéthylènediamine, qui elle-même est une base bitertiaire; on ne saurait du reste quelle autre constitution lui assigner, la solution de cette question règlant en même temps celle de la configuration de la diphénylpipérazine, vu qu'il serait assez difficile d'expliquer sans cela la réaction indiquée plus haut.

La diphényléthylènediamine, comme nous le voyons, se rattache très étroitement à la diphénylpipérazine; elle est à ce corps ce que présente le rapport entre l'éthylènediamine et la diéthylènediamine ou pipérazine.

Ces deux dernières bases

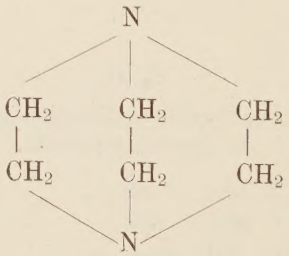


Éthylènediamine.



Diéthylènediamine ou pipérazine.

se forment simultanément lors de l'action du bromure d'éthylène zur l'ammoniaque, à coté de la triéthylène-diamine, un des premiers exemples connus de noyaux dont deux éléments sont reliés par une chaine d'après la configuration



Triéthylènediamine,

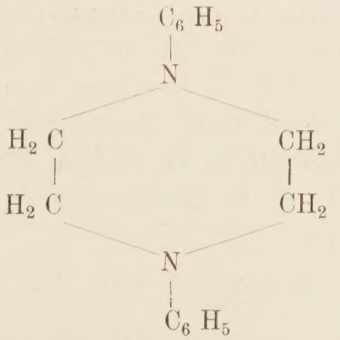
ce qui appuie aussi un peu les vues de Einhorn et Tahara sur la constitution de la cocaïne et de ses dérivés à l'encontre des protestations de *Ladenburg*.

L'éthylènediamine et ses dérivés ont été peu étudiés[1]) parcontre la diéthylènediamine a été l'objet de quelques études très sérieuses.

La pipérazine ayant été appliquée avec succès dans la guérison des maladies rhumatismales, vu la grande solubilité de son urate, a été l'objet de quelques brevets, réservant les réactions industrielles pour l'obtention de ce corps.

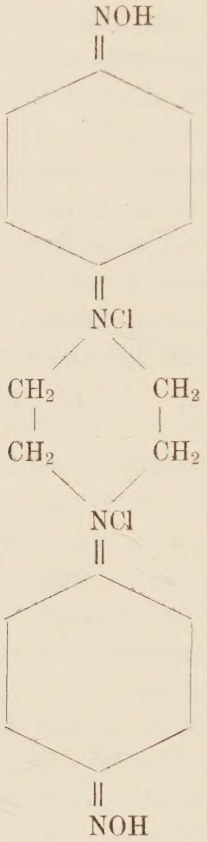
La pipérazine est une amine bisecondaire; comme telle elle produira une dibenzolsulfamide insoluble dans les alcalis, tandis que la triéthylènediamine sera sans action sur le chlorure de l'acide benzolsulfonique et que la diphényléthylènedibenzolsulfamide est soluble dans les alcalis; cette méthode de séparation est brevetée par *Schering* de même que la régénération de la pipérazine en partant de son dérivé dinitrosé; dans l'action de l'acide nitreux sur le mélange des bases éthylènées, l'éthylènediamine étant convertie englycol et la triéthylènediamine restant inattaquée.

Mais ce n'est qu'en partant de son dérivé phénylé qu'on a pu fonder des réactions industrielles pour l'obtention de la pipérazine; ce dérivé, c'est la diphénylpipérazine.



[1]) Bischoff, über Piazine, Ber. XXII 1774, 1777, 1792, (Bischoff u. Nastvogel), 1786, 1804, 1783.

Ce corps réagit facilement avec l'acide nitreux en se binitrosant, donnant le composé



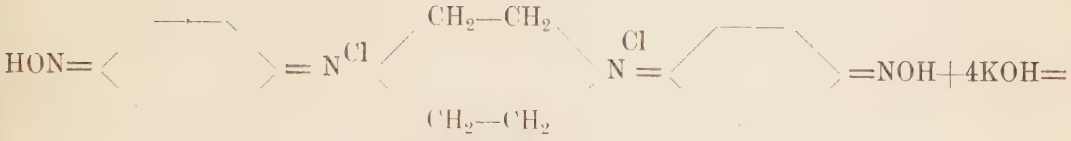
Chlorhydrate de dinitrosodiphénylpipérazine.

Morley avait trouvé que ce corps restait inaltéré sous l'influence des alcalis caustiques; ces données étaient inexactes, un brevet de la „Société Schering" de Berlin réclamant la priorité de la réaction suivante entre la potasse aqueuse et la dinitrosodiphénylpipérazine (ou ses sels): [1]) [2]) [3])

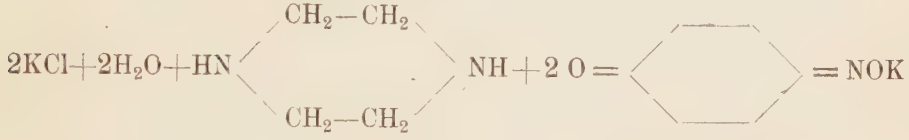
[1]) Majert u. Schmidt, Ber. XXIV, 3718.

[2]) Bischler, Ber. XXIV, 717.

[3]) Ladenburg, Ber. XXIV, 5740; Ber. XXIII, 326; Sieber, Ber. XIII, 326; Hofmann, Ber. XXIII, 3299; Ladenburg u. Abel, Ber. XXI, 758.



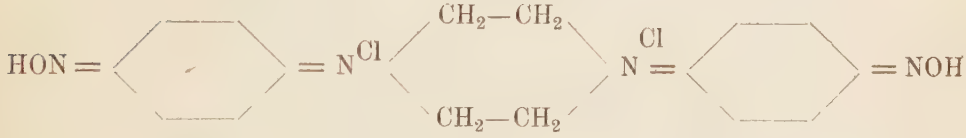
Chlorhydrate de dinitrosodiphénylpipérazine.



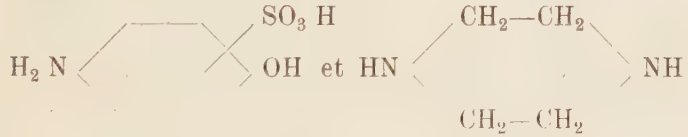
Pipérazine — Nitrosophénolpotassium.

Citons encore les procédés suivants :

Les „Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer“ d'Elberfeld brevètent l'action des bisulfites ou de l'acide sulfureux sur la dinitrosodiphénylpipérazine, dans ce cas il se forme à coté de la pipérazine un acide paramidophénoldisulfonique.

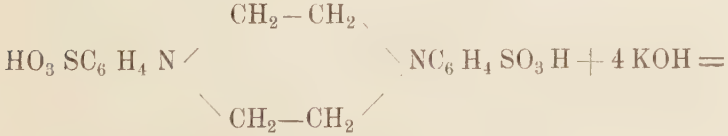


donne



Acide paramidophénoldisulfonique
obtenu aussi avec la nitrosophénol et les bisulfites.

Un autre procédé *(Schering)* recommande la fusion d'un certain acide diphénylpipérazinedisulfonique avec la potasse; dans cette réaction il se forme un acide phénolsulfonique et de la pipérazine:



Acide diphénylpipérazinedisulfonique.

$$2\ KO_3SC_6H_4OK + HN \left\langle \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{array} \right\rangle NH + 2\ H_2O$$

Pipérazine.

L'acide pipérazine diphényléedisulfonique n'est connu que par le brevet en question, toutefois il est très-propable que les groupes sulfo se trouvent soit en ortho, soit en para par rapport au radical pipérazine, vu qu'un acide métasulfonique aurait par analogie donné propablement par fusion alcaline un dioxymétamido, c'est-à-dire la métadioxydiphénylpipérazine.

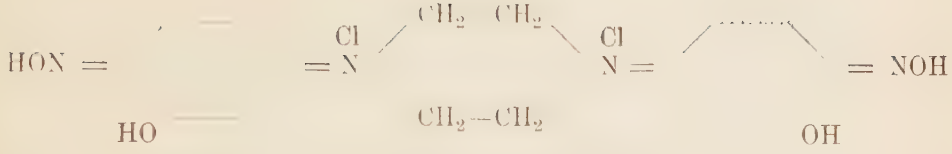
La diphénylpipérazine se nitre facilement; il est assez propable que dans le cas du brevet de *Schering* il y a substitution de deux groupes nitro, or ce composé lui aussi se scinde sous l'action des alcalis, en nitrophénol et en pipérazine. Ici encore nous savons que ce genre de réaction n'a lieu qu'avec les corps de la série ortho ou para.

Un autre procédé est fondé sur un principe tout-à-fait nouveau au point de vue industriel: La diphénylpipérazine, traitée par l'acide sulfurique dilué vers 200° se scinde en phénol et en pipérazine; ceci a surtout lieu avec les diphénylpipérazines homologues et les naphtylpipérazines *(Schering)*.

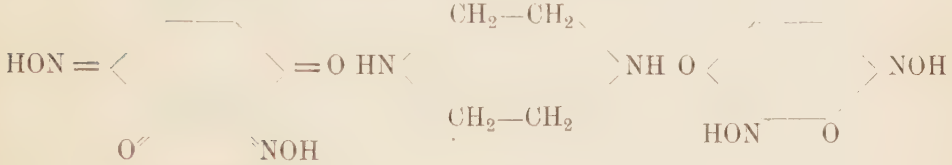
Le métamidophénol avec le bromure d'éthylène et le carbonate de sodium donnent la métadioxydiphénylpipérazine.

$$HO \quad > N \left\langle \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{array} \right\rangle N < \quad OH$$

qui, avec l'acide nitreux fournit d'abord un nitroso puis de la dinitrosorésorcine et de la pipérazine:



Constitution probable de la dinitrosodioxydiphénylpipérazine.



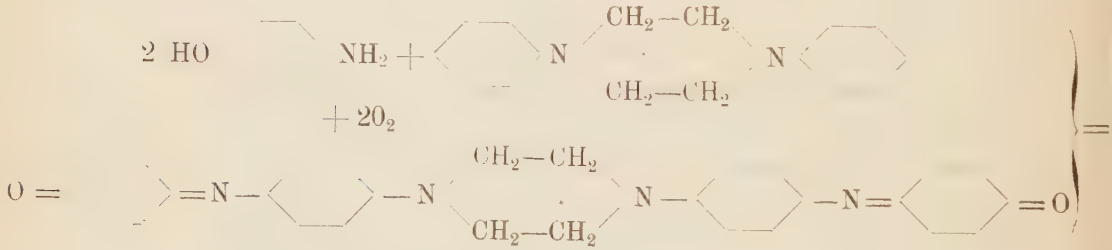
Dinitrosorésorcine. Pipérazine.

Le paramidophénol, oxydé avec la diphénylpipérazine donne d'après les observations de M. *Et. Schweitzer* et les miennes un corps brun-violet, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acool (en gris-bleu comme couleur de la solution) qui a tout-à-fait le caractère d'un indophénol et parait aussi se former par l'oxydation simultanée de la diparamidodiphénylpipérazine avec le phénol. Traité par la sonde aqueuse il n'y a presque pas de réaction, mais si l'on fait réagir sur cet indophénol de la potasse alcoolique, on observe un changement de couleur en vert-bleu, puis en bleu-violet et déjà à froid une violente odeur de pipérazine. [1]) Le mieux consiste à chauffer au refrigérant à reflux pendant 3—4 heures 1 p. d'indophénol avec 4 parties de potasse solide et 4 parties d'alcool, de distiller à la vapeur d'eau, saturer la partie qui a passée d'acide chlorhydrique, d'évaporer à sec pour chasser l'alcool, de reprendre par la potasse, puis par l'éther et de distiller en fractionnant. De même que les indophénols, les indamines dérivées de la diphénylpipérazine s'obtiennent facilement en oxydant la diphénylpipérazine evec la paraphénylène-

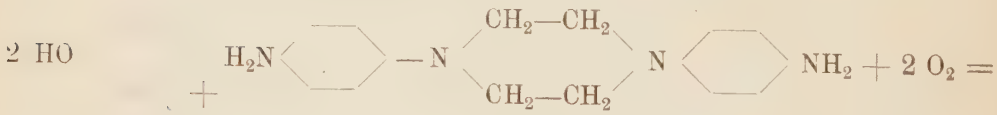
[1]) Cet odeur paraît dûe aux impuretés qui accompagnent toujours la pipérazine.

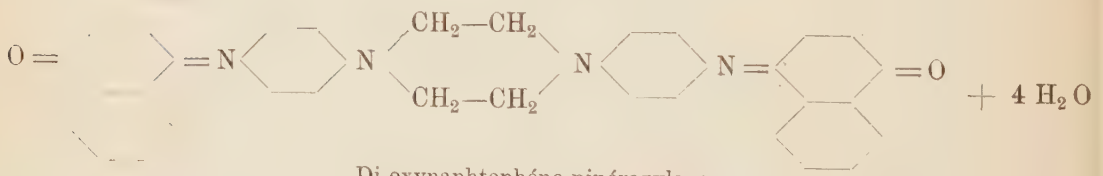
diamine ou la paratoluylènediamine, ou en soumettant à la même opération un mélange de paradiamidophénylpipérazine et d'une amine aromatique primaire, secondaire et tertiaire dont la position para est libre. Ces indamines sont des corps gris qui se décomposent facilement; avec la potasse alcoolique elles réagissent dans le même sens que les indophénols dérivés de la diphénylpipérazine.

Toutes ses réactions s'expliquent bien par le chéma suivant :

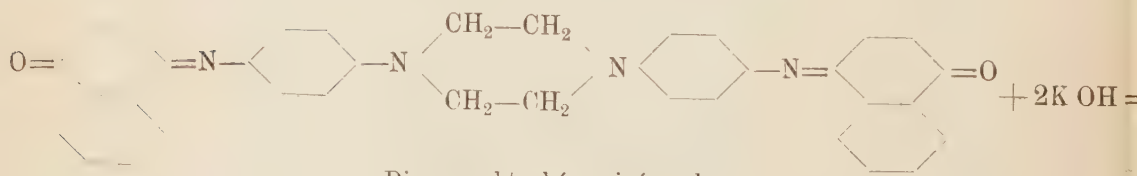


Pipérazyldiphénoxy-azone ou Oxypipérazyldiphénazone.





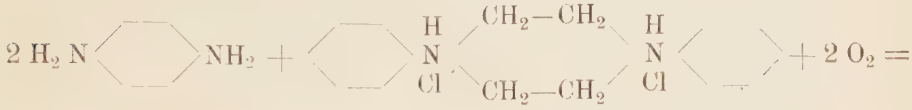
Di-oxynaphtophéno-pipérazylazone.



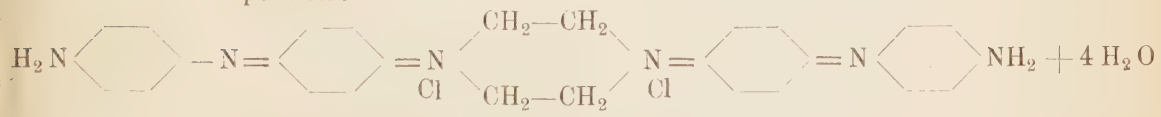
Di-oxynaphtophéno-pipérazylazone.

Pipérazine

Dioxyphénonaphtazone potassé.

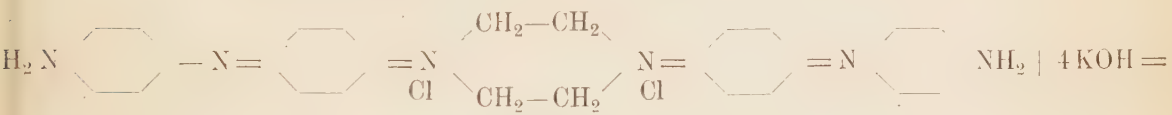


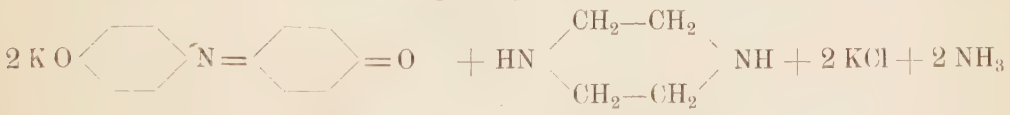
peut-être



Diamidodiphénylpipérazylazone

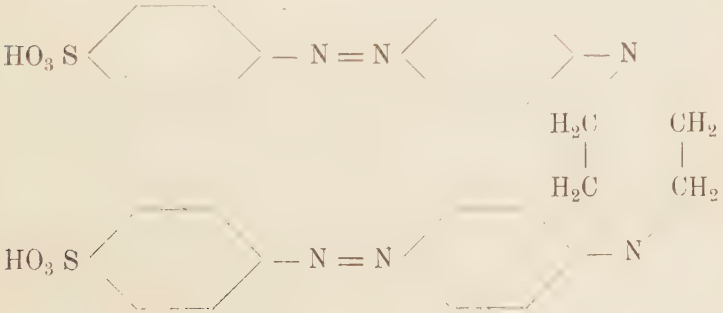
ce qui n'exclue par les antres possibilités pour ces corps.





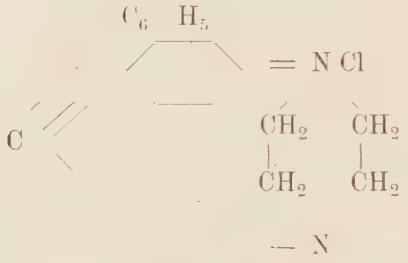
Dioxyphénazone potassé — Pipérazine.

La diphénylpipérazine a été bien étudiée par *Bischoff* et ses élèves; copulée avec les corps diazoïques, elle fournit des colorants allant du jaune au brun et qui tirent sur coton non mordancé en bain alcalin. Le corps acide sulfanilique — (2 fois) — azodiphénylpipérazine a d'après toutes les analogies connues sans doute la constitution:

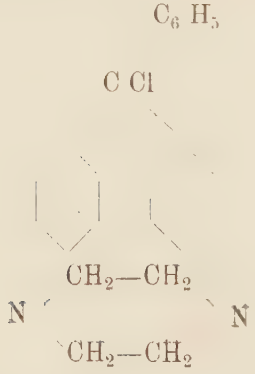


C'est sans doute aussi grâce au groupement symétrique des atomes qu'est dû la propriété de ces corps de prendre sur coton non mordancé comme les dérivés de la benzidine.

D'autre part la diphénylpipérazine, comme toutes les amines tertiaires réagit avec le trichlorure de benzyle en donnant d'après *Bischoff* le diéthylènediamidotriphénylcarbinol, dont le monochlorhydrate serait

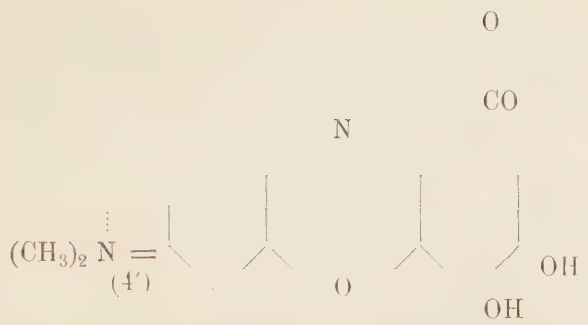


d'après *Nietzki-Fischer* ou



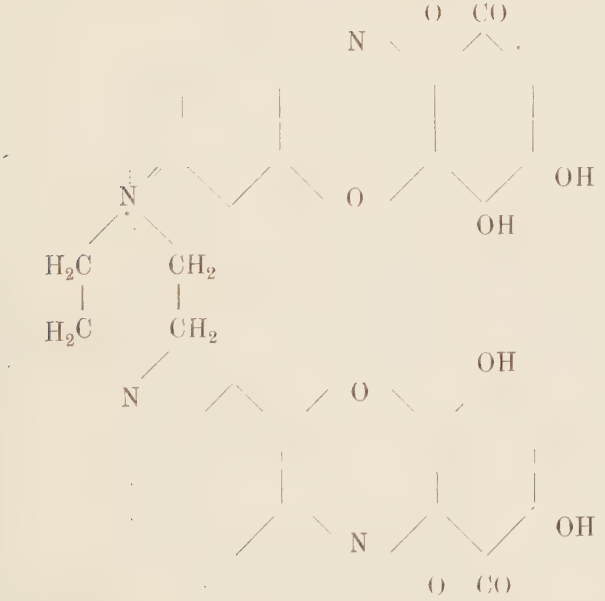
d'après *Rosenstiehl.*

L'action de la dinitrosodiphénylpipérazine sur l'acide gallique n'a pas eu de succès industriel; *Bischoff* l'avait essayée dans l'espoir d'obtenir un analogue de la gallocyanine.

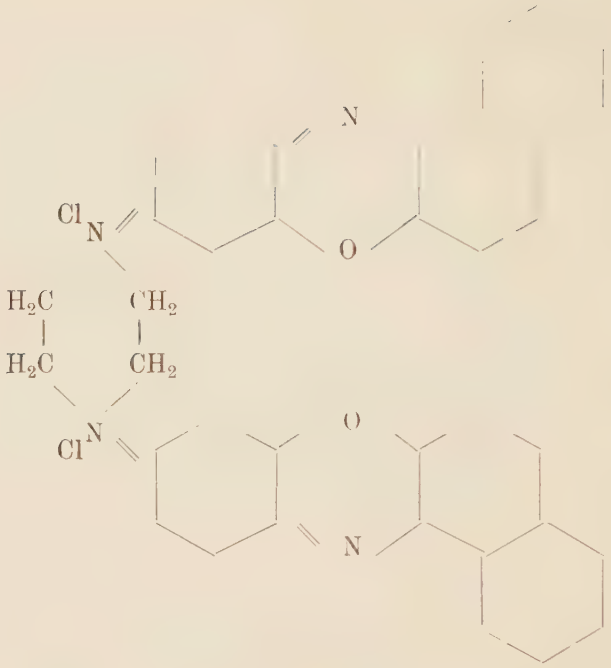


Sel intérieur ou bétaïne de l'acide diméthylamido (4′)-dioxy (3)(4)-phénoxazonecarboxylique (1) ou gallocyanine.

Toutefois le corps qu'il a obtenu était trop insoluble et ne laissait guère l'espoir d'une application industrielle; peut-être est-il représenté par la formule



d'une bétaïne de l'acide di- [dioxy (3.4)-carboxylique (1) phénoxazoneamido (4′)] -diéthyléné. De même l'action de la dinitrosodiphénylpipérazine sur le β-naphtol ne donne qu'un produit industriel de dernier ordre; on s'attend à obtenir le dichlorhydrate de la diéthylènedi-[amido-(4)-phénonaphtoxazone.]



Tandis que la diéthylènediamine et ses dérivés ont été bien étudiés à fond, l'éthylènediamine et les corps qui en dérivent n'ont été qu'ébauchés dans leur étude. La symétrie de la molécule laissait entrevoir quelques détails intérressants; les réactions génératrices de la pipérazine paraissaient présenter les mêmes effets, appliquées aux dérivés de l'éthylènediamine, et en effet nos vues ont été en partie confirmées. Au point de vue industriel la diphényléthylènediamine n'a pas eu d'importance, nous ne pouvons citer que le brevet allemand D. R. P No. 47762 [2 déc. 1888]. Le contenu en est le suivant:

La diphényléthylènediamine et l'orthotolyldérivé se copulent aisement avec les corps diazoïques et donnent surtout avec les corps diazosulfonés des colorants tirant directement sur coton non mordancé en bain alcalin.

Les corps sulfonés de cette série sont probablement des amidoazoïques, tandis que le produit de réaction du chlorure de diazobenzol parait être l'éthylènediazoamidobenzine

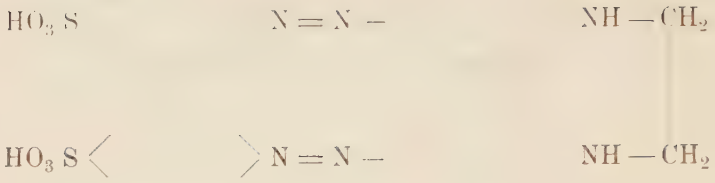
$$C_6H_5\ N=N-\!\!-N-C_6H_5$$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$$

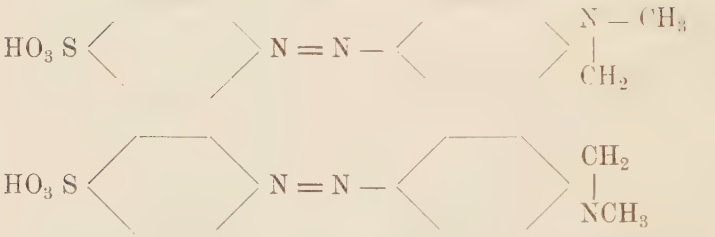
$$C_6H_5\ N=N-\!\!-N-C_6H_5$$

supposition qui parait être confirmée par le fait que lorsqu'on chauffe le dit corps avec l'acide sulfurique dilué on obtient un dégagement d'azote, fait caractéristique pour les corps diazoamidés.

Le même brevet 47762, dont les premiers représentants cités sont jaunes jusqu'à bruns, réserve aussi l'emploi des dialcoyldiphényléthylènediamines dans le même but. Leurs nuances ne diffèrent pas beaucoup des dérivés simplement éthylénés et ici nous n'avons que l'évidence d'être en présence de corps amidoäzoïques; il est extrêmement probable que dans les deux cas, où nous obtenons des amidoazos substitués, le groupement azoïque va en para par rapport à l'atome d'azote fondamental et les proportions indiquées par le contenu du brevet paraissent affirmer une double substitution symétrique, ce qui pour les dérivés de l'acide sulfanilique correspondants donne lieu aux configurations suivantes:

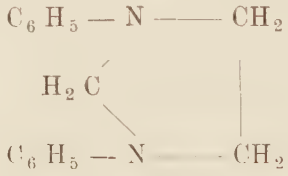


Acide éthylènebiazoamidobenzène disulfonique.



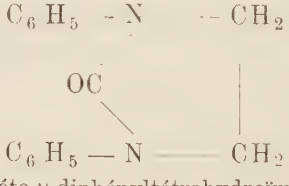
Acide éthylène biméthylazoamidobenzène-para-disulfonique.

Parmi les dérivés de la diphényléthylènediamine il nous reste à citer une tétrahydroglyoxaline [1]) obtenue par l'action des aldéhydes sur l'éthylèneaniline; on lui attribue la constitution suivante:



ν-Diphényltétrahydroïmidazol
ou ν-Diphényltétrahydroglyoxaline,

dont le dérivé mésomonocéto a été obtenu lors de l'action du chlorure de carbonyle sur la diphényléthylènediamine:



Mésocéto-ν-diphényltétrahydroïmidazol
ou Mésocéto-ν-diphényltétrahydroglyoxaline.

[1]) Ber. XX, 732.

L'éthylènedi-[phénylhydrazine] a été étudiée par *Michaëlis* [1]), elle a la configuration:

$$C_6H_5 - N \text{ —— } NH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$C_6H_5 - C \text{ —— } NH_2$$

Michaëlis l'a oxydée, mais n'a pas publié grand'chose sur ce corps, dont il se réservait l'étude. Il y avait quelqu'espoir d'obtenir le corps

$$N - C_6H_5$$

$$\begin{array}{ll} H_2C & N \\ | & \| \\ H_2C & N \end{array}$$

$$N - C_6H_5$$

Comme nous avons vu, la diphényldiéthylènediamine a beaucoup de ressemblance avec la diméthylaniline; il nous reste à voir si la diphényléthylènediamine concorde aussi dans certains points avec les réactions caractéristiques des méthylanilines secondaires.

Je voudrais encore revenir sur la question de nomenclature. La diphényléthylènediamine est une éthylènediamine substituée — diphénylée

$$\begin{array}{ll} CH_2NHC_6H_5 & CH_2NH_2 \\ | & | \\ CH_2NHC_6H_5 & CH_2NH_2 \end{array}$$

[1]) Cette hydrazine avec l'oxyde mercurique donne un corps qui représente probablement un tétrazol d'après *Michaëlis*.

elle se forme par l'introduction de deux groupes phényle dans l'éthylènediamine; le nom de diphényléthylènediamine est donc parfaitement à sa place. Cette base est souvent désignée par les termes „éthylènediphényldiamine“ et „éthylèneaniline“. Cette dernière expression est la moins courante, tandis que „diphényléthylènediamine“ me parait de beaucoup plus explicite que „éthylènediphényldiamine“. J'ai donc adopté la forme „diphényléthylènediamine“ pour le présent travail; malheuresement il se trouve dans la litérature une autre base portant ce nom, c'est le produit que *Feist* a obtenu en réduisant la benzildioxime.

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C - C_6H_5 \\ | \\ H \\ | \\ H \\ | \\ C - C_6H_5 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Nous connaissons bien aussi une ω-éthylphénylamine; il sera donc facile de s'y reconnaître en désignant la base de *Feist* comme étant l'ω-diphényléthylènediamine, tandis qu'un troisième corps existant en plusieurs modifications, devient le diamidodiphényléthylène: c'est le diamidodibenzyle:

$$\begin{array}{l} CH_2\ C_6H_4\ NH_2 \\ | \\ CH_2\ C_6H_4\ NH_2 \end{array}$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Diphényléthylènediamine.

$$CH_2 \, NH \, C_6 H_5$$

$$CH_2 \, NH \, C_6 H_5$$

Hofmann a préparé cette base en chauffant le mélange d'aniline et de bromure d'éthylène; il a obtenu dans ces conditions toujours un mélange de diphényléthylènediamine à l'état de bromhydrate, de bromhydrate de diphénylpipérazine et de bromhydrate d'aniline. Ce procédé n'est donc pas pratique et malgré la méthode de séparation indiquée par *Grétillat*, il fallait avoir recours à une réaction plus régulière. Celle-ci était donnée par les observations de *Bischoff* ayant trait à la préparation de la diphénylpipérazine, et la méthode que j'ai suivie est donnée par le fait que lorsqu'on fait réagir de grandes masses d'aniline et de bromure d'éthylène à la fois, la réaction est très vive par le dégagement de chaleur, ce qui détermine la formation d'une bien plus grande quantité de dérivé diéthylèné. Il est donc important de travailler très lentement, à une température très modérée et dans ce cas la chaleur fournie par le bain-marie était indiquée comme agent de chauffage.

186 g d'aniline et 186 g de bromure d'éthylène comme point de départ:

On chauffe au bain-marie 110 g de carbonate sodique calciné avec 500 cm ^{3} d'eau, puis on-y ajoute lentement et par petites portions 186 g d'aniline et 186 g de bromure d'éthylène; on s'arrange de façon à faire réagir chaque fois les mêmes quantités de ces corps. Aprés dix heures on distille à la vapeur d'eau un peu d'aniline et de bromure d'éthylène inattaqués, on verse dans l'eau glacée où le tout se solidifie, en évitant la formation de trop grandes masses compactes qui deviendraient gênantes dans l'opération qui suit, celle du lavage à l'eau froide, pour enlever les sels de sodium, tels que le carbonate en excès et le bromure qui y adhèrent. On filtre et on sèche soit au bain-marie à 45—50 °, soit sur des assiettes poreuses, on en procédant par fusion, celle-ci s'opérant vers 60 °, le produit se sépare en deux couches bien distinctes, l'une aqueuse, l'autre étant la diphényléthylènediamine mélangée avec la diphénylpipérazine; on laisse refroidir et on décante la masse solide formant un gâteau. La diphényléthylènediamine obtenue de cette manière n'est pas pure; à coté d'un colorant brun elle contient des quantités plus ou moins grandes de diphénylpipérazine dont on la sépare aisément grâce à la grande solubilité du dérivé de l'éthylènediamine dans l'alcool, où la diphényldiéthylènediamine est presque insoluble. La séparation peut être faite d'après deux méthodes; la première consistant à extraire à l'alcool le mélange des bases bien pulvérisées, puis à précipiter par un peu d'eau la diphénylpipérazine qui a pu rentrer en même temps en solution, à filtrer et à laisser cristalliser la diphényléthylènediamine de la solution; la seconde méthode, dûe à *Grétillat*, prescrit la marche suivante que j'ai un peu

modifiée, attendu que mon produit de réaction contenait relativement peu de dérivé pipérazinique:

On reprend la masse par un demi litre d'acide acétique cristallisable en chauffant jusqu'à dissolution, ce qui demande environ une demi-heure au bain-marie, on y ajoute encore à chaud 250 cm^3 d'alcool à 92° et on laisse refroidir, ce qui prend une nuit. Le lendemain le liquide se trouve parsemé de petits cristaux brillants; on filtre; le précipité, lavé à l'alcool, est de la diphénylpipérazine presque pure, tandis que la solution contient toute la diphényléthylènediamine, qui ne retient plus de diphényldiéthylènediamine, si elle ne précipite plus avec l'acool à 60 % en excès. Si donc on est arrivé à ce point, le mieux est de précipiter par l'eau le dérivé de l'éthylènediamine. Dans le cas contraire une addition de 100 cm^3 d'alcool à 60 % provoquera à coup sûr la précipitation de la diphénylpipérazine qui pourrait encore se trouver en solution, le liquide filtré ne contiendra plus que de la base monoéthylénée.

L'éthylèneaniline précipitée de sa solution est mise sur filtre, lavée à l'eau jusqu'à disparition de l'odeur de l'acide acétique, puis fondue, refroidie et séparée de l'eau qu'elle avait retenue. Pour l'avoir pure, on la cristallise de l'alcool ou de l'acétone où elle est très soluble; ici l'alcool dilué rend d'exellents services, d'où elle se sépare en écailles brillantes au point de fusion de 65°, identique avec celui qu'avait indiqué *Bischoff*. De même on arrive à purifier facilement la diphényléthylènediamine en la distillant dans le vide; sous une pression de 40 mm elle passe vers 247° — 250°.

En suivant cette méthode j'ai pu arriver jusqu'à un rendement en diphényléthylènediamine de 85% du bromure d'éthylène, tandis que d'autres changements

avaient été couronnés de peu de succès; théoriquement 92 g de bromure d'éthylène fourniraient 106 g de diphényléthylènediamine en admettant l'absence d'une réaction secondaire.

La théorie admet pour la diphényléthylènediamine 13,24 % d'azote.

0,1005 g de substance donnent à 18 ° et 748 mm de hauteur barométrique

11,9 ccm d'azote

soit donc 13,46 %.

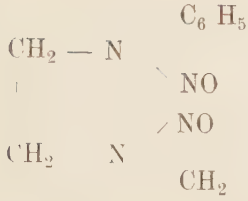
Nitrosation

de la diphényléthylènediamine.

La diphényléthylènediamine étant une base bisecondaire il était intéressant de connaître la manière dont elle se comporte lorsqu'elle est mise en présence d'acide nitreux; nous avons bien un travail de *Morley* sur ce sujet, mais il est d'assez ancienne date et assez sommaire. La nature chimique de l'éthylèneaniline prévoit la formation d'une mono- et d'une dinitrosamine:

$$\begin{array}{l} CH_2 - N \begin{cases} C_6H_5 \\ NO \end{cases} \\ CH_2 - N \begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \end{array}$$

Monitrosodiphényléthylènediamine hypothétique.



Dinitrosodiphényléthylènediamine.

Malgré toutes les conditions que j'ai essayées, je n'ai jamais pu saisir le dérivé mononitrosé, la réaction va tout de suite jusqu'à la dinitrosamine en laissant la moitié de la diphényléthylènediamine inattaquée.

Il existe deux moyens de nitrosation; on opère soit avec l'acide nitreux ou avec un nitrite d'alcoyle. Les deux manières d'agir mênent au but: on obtient toujours la dinitrosodiphényléthylènediamine.

Morley donne la méthode suivante: „On dissout la diphényléthylènediamine (1 mol.) dans 2 mol. d'acide chlorhydrique et dix fois son poids d'eau, puis on y laisse couler à froid une solution de nitrite de sodium (2 mol.), on filtre le produit qui se sépare et on le recristallise de l'acide acétique glacial".

Ce procédé a certains inconveniants; lorsqu'on nitrose à l'aide d'un entonnoir à robinet plongé dans le liquide, le dérivé nitrosé qui se sépare à l'état demi-solide, ne tarde pas à boucher l'orifice de l'appareil en question, et après avoir à peu près ajouté la moitié de la solution de nitrite, nous sommes obligés á remplacer l'entonnoir, ce qui entraine toujours à des pertes; si parcontre on travaille sans plonger le tube, on risque fort des dégagements d'acide nitreux au préjudice du rendement en nitrosamine.

J'ai donc cherché à modifier cela et les indications suivantes donnent de bons résultats:

On dissout 10,6 g de diphényléthylènediamine dans 10 g d'acide chlorhydrique à 37 % et 70 cm³ d'eau, on refroidit avec de la glace à l'intérieur, puis on laisse couler cette solution de dichlorhydrate de diphényléthylènediamine lentement dans une solution de 7,2 g de nitrite sodique dans 15 g d'eau qu'on tient à une température aussi rapprochée que posssible de 0 °, au moyen d'un peu de glace au sein du liquide. La séparation de la nitrosamine se fait aussitôt et cette fois nous ne risquons pas d'obstruer l'entonnoir qui n'est pas en contact avec le liquide. Pendant toute l'opération je n'ai pas pu observer de dégagements de vapeurs nitreuses; la nitrosamine, d'abord huileuse, se solidifie peu à peu et après une journée d'attente, le vase se trouve être pris d'une masse jaunâtre, se détachant facilement des parois. On recristallise le produit brut de la benzine; il n'est pas prudent de le soumettre à une cristallisation de l'acide acétique glacial, comme l'indique *Morley*, vu que souvent il ne reste qu'un goudron noir à la place d'aiguilles qu'on obtient assez rarement.

Le produit purifié fond à 157°—158°, point de fusion identique avec celui que donne *Morley*; il se présente sous forme de paillettes jaunâtres, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique glacial, la benzine, le toluène, le xylène, la naphtaline et le phénol, peu solubles dans l'éther et la ligroïne; elle donne la réaction bleue de *Liebermann* avec le phénol et l'acide sulfurique.

Une autre méthode permet d'obtenir bien plus rapidement la dinitrosodiphényléthylènediamine. On dissout 10,6 g de diphényléthylènediamine dans 30 g d'alcool et on y ajoute 12 g de nitrite damyle. Le mélange s'échauffe de lui même; la diphényléthylènediamine dinitrosée commence à se séparer et on termine la réaction

en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure. Après quelques heures à froid la solution laisse déposer la nitrosamine qu'on purifie par une cristallisation de la benzine. Le rendement dépasse 90 % de la théorie.

Ce dernier est encore meilleur lorsqu'on opère avec la nitrite d'éthyle. 10,6 g de diphényléthylènediamine en solution dans 30 g d'alcool sont mélangés avec 30—35 g de solution alcoolique de nitrite d'éthyle à 25 %. On laisse en contact pendant un jour et on chauffe pour terminer la réaction. Après refroidissement le produit de réaction cristallise tout de suite, les eaux mères fournissent encore un peu de produit par évaporation.

Purifiée par une cristallisation de la benzine, cette nitrosamine ainsi que le produit de réaction du nitrite d'amyle sur la diphényléthylènediamine fondent à 157°—158° et sont indentiques avec la dinitrosamine obtenue par l'action de l'acide nitreux en solution aqueuse sur la diphényléthylènediamine.

Le dosage d'azote donne pour la dinitrosamine:

théoriquement 20,79 % d'azote

pour $C_{14} H_{14} N_4 O_2 = 269{,}54$.

Obtenu avec 0,2261 g de subtance

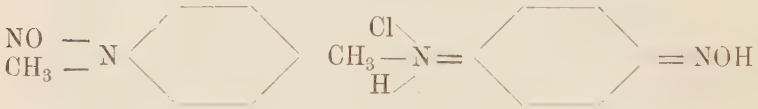
41,6 cm^3 d'azote humide, à 22° et 748 mm de hauteur barométrique, ce qui correspond à:

Trouvé: 20,51 %.

Action de l'acide chlorhydrique sur la dinitrosodiphényléthylènediamine.

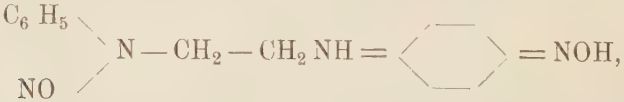
L'acide chlorhydrique aqueux n'a pas d'action à froid sur la dinitrosodiphényléthylènediamine; à chaud ce corps est transformé en un goudron.

Fischer et *Hepp* ont trouvé qu'en traitant une solution éthérée d'une nitrosamine par l'acide chlorhydrique alcoolique il se forme un précipité toujours coloré qui n'est autre chose que le chlorhydrate de la paranitrosamine de la base dont ils partaient; c'est ainsi que la nitrosamine de la méthylaniline fournit le chlorhydrate de paranitrosomonométhylaniline:

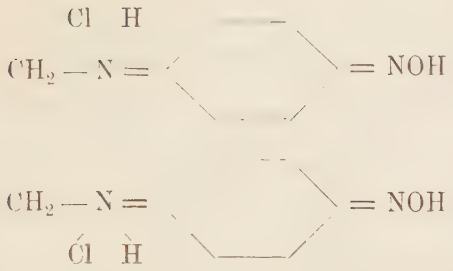


Nitrosomonométhylaniline. Chlorhydrate de paranitrosomonométhylaniline.

Il était donc intéressant de connaître la manière dont se comporte la dinitrosodiphényléthylènediamine lorsqu'on la soumet à l'action de l'acide chlorhydrique alcoolique. Deux cas pouvaient se présenter; ou bien la transposition avait lieu avec un groupe nitroso seul, ou les deux restes suivaient le principe de *Fischer* et *Hepp*. Le premier cas prévoyait le corps



c'est à dire la formation d'une monoparanitrosodiphényléthylènemononitrosodiamine à l'état de chlorhydrate, tandis que la réaction pouvait encore présenter la transformation en paradinitrosodiphényléthylènediamine, dont le chlorhydrate aurait la formule



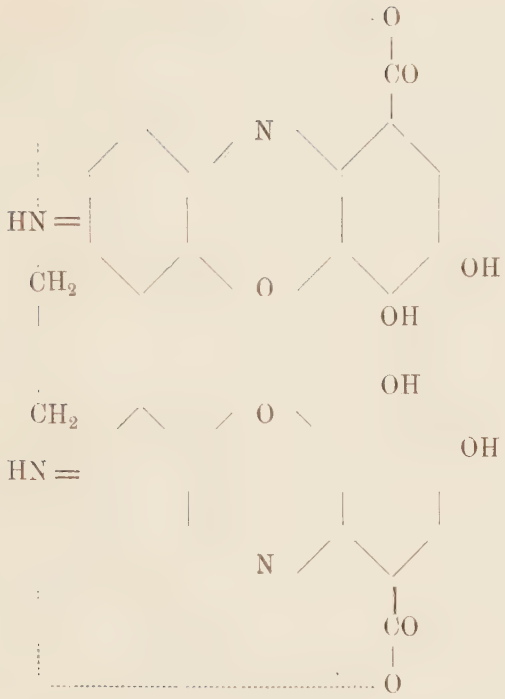
On dissout 1 partie de dinitrosodiphényléthylènediamine dans 10 parties de benzine, puis on y ajoute quatre parties d'acide chlorhydrique alcoolique (solution saturée) et on secoue. Au bout de dix heures on voit une cristallisation abondante orangée; on filtre et on sèche. On obtient ainsi 1 p. de chlorhydrate d'un nouveau corps; car avec le nitrate d'argent la solution aqueuse du nouveau corps fournit d'abord un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique, et souvent de l'argent métallique noir. La solution du chlorhydrate précipite avec l'ammoniaque dilué et le carbonate sodique; le précipité verdâtre est soluble dans la ligroïne, mais je ne suis pas arrivé à l'avoir cristallin et à un point de fusion constant. Je me suis donc borné à me rendre compte de la nature de ce nouveau corps.

C'est bien un dérivé paranitrosé; réduit et oxidé avec du naphtol (β), il fournit un précipité bleu ayant tout à fait le caractère d'un indophénol; il est peu soluble dans l'eau et est détruit par les acides. Si le nouveau corps est vraiment la paradinitrosodiphényléthylènediamine, c'est qu'avec la sonde aqueuse il fournira de l'éthylènediamine, base caractéristique. Lorsqu'on chauffe pendant 2—3 heures au refrigérant à reflux 20 g du chlorhydrate du dérivé paranitrosé hypothétique avec 80 g de soude caustique à 30 % on observe une odeur ammoniacale caractéristique; on distille à la vapeur

d'au, il passe un liquide très alcalin qu'on reprend par l'éther. La solution éthérée est sèchée sur de la potasse fondue, puis on distille l'éther et le résidu qui passe entre 115°—120° [1]). Je n'ai pu obtenir en redistillant que qulques gouttes de ce produit, qui a le point d'ébullition, l'odeur et tous les caractères de l'éthylènediamine. Il est donc probable que le nouveau corps est la paradinitrosodiphényléthylènediamine. Il est à remarquer que dans les essais de transposition la dinitrosamine reste plus facilement en solution lorsqu'on part d'un produit impur, mais exempt de la diphénylpipérazine nitrosée. Ne pouvant isoler la paradinitrosodiphényléthylènediamine, j'ai essayé de la carractériser par quelques-uns de ses dérivés.

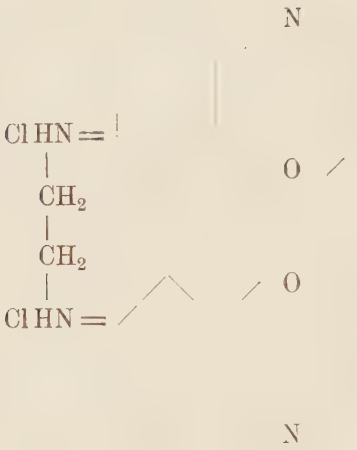
Etant un dérivé paranitrosé ce corps devait réagir avec le β-naphtol et l'acide gallique. Lorsqu'on chauffe une partie de corps paranitrosé avec une partie d'acide gallique et 4 parties d'alcool méthylique à 50° jusqu'à disparition de coloration jaune provenant du nitroso, il se forme probablement un corps analogue à la gallocyanine:

[1]) L'éthylènediamine obtenue ainsi se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond alors vers 8°. J'ai reconnu plus tard qu'il vaut bien mieux de distiller directement le chlorhydrate d'éthylènediamine sec avec de la potasse pulvérisée et de redistiller l'éthylènediamine, vu qu'elle n'est que peu soluble dans l'éther, et qu'on perd sans cela la majeure partie de la substance. Ceci a lieu aussi pour la pipérazine.



Cette nouvelle gallocyanine teint en violet-gris sur mordant metalliques et sur tannin; elle cristallise, mais assez mal. Pour l'isoler on filtre le produit de réaction refroidi et on lave un peu à l'eau.

Quand à l'analogue du bleu de *Meldola,* on le prépare facilement en chauffant en solution méthylalcoolique (4 parties d'alcool), 1 partie de nitroso (chlorhydrate) et une partie de β-naphtol avec 1 partie de chlorure de zinc à 50 °. Il se sépare une masse noirâtre qu'on filtre et qu'on lave avec un peu d'alcool méthylique. Le coton mordancé en tannin émétisé est facilement teint en bleu-gris par ce colorant qui est peut-être

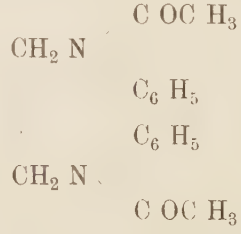


Tout cela est en faveur d'une transposition de la nitrosamine en dérivé paranitrosé.

Acétylation de la diphényléthylènediamine.

L'action de l'acide acétique glacial sur la diphényléthylènediamine à fourni à *Bischoff* un dérivé monacétylé; ce même auteur a aussi décrit sommairement un corps diacétylé.

On obtient facilement la diacétyldiphényléthylènediamine par l'action de l'anhydride acétique sur la diphényléthylènediamine seule ou en solution acétique. Dans les deux cas le mélange s'échauffe et laisse cristalliser, lorsque la réaction est terminée, le dérivé diacétylé:



On mélange parties égales d'anhydride acétique et de diphényléthylènediamine; le mélange s'échauffe et on termine la réaction au bain-marie. On laisse refroidir et on précipite par l'eau le diacétyle. Celui-ci est recristallisé de l'alcool dilué, d'où il se forme en prismes du système hexagonal, ayant le point de fusion 153°.

Si l'on part d'une diphényléthylènediamine brute, contenant de la diphénylpipérazine, on reprend le produit de réaction par l'acool dilué chaud qui laisse la diphénylpipérazine insoluble, tandis qu'elle dissout la diacétodiphényléthylènediamine. La séparation s'effectue alors par simple filtration et les eaux-mères fournissent par évaporation le corps acétylé. Il est facilement soluble dans l'acide acétique glacial, dans l'alcool, soluble dans la benzine, le toluène et la ligroïne, un peu soluble dans l'eau bouillante.

La diacétyldiphenyléthylènediamine se forme encore d'une autre manière en partant de l'acétanilide:

On dissout 13,5 g d'acétanilide dans 50 g de toluène bien sec (et redistillé sur du sodium), puis on y ajoute 2,5 g de sodium bien finement découpé. On chauffe au bain-marie, ce qui détermine la formation d'acétanilidesodium; lorqu'on remarque que tout le sodium à réagi, on ajoute 10 g de bromure d'éthylène en continuant à chauffer au bain-marie. Il se forme un dépot de bromure de sodium, on filtre à chaud et on fait cristalliser par évaporation partielle le nouveau corps qui a le point de fusion 153° et ne peut être que la diacétyldiphényléthylènediamine.

Dosage d'azote:

0,3007 g de substance fournissent 25,7 cm^3 d'azote à 21° et 746 mm de pression barométrique

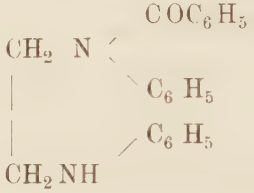
soit 9,55 %.

Calculé pour $C_{18} H_{20} N_2 O_2 = 295,4$

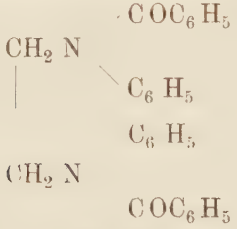
9,48 % d'azote.

Benzoylation de la diphényléthylènediamine.

L'action du chlorure de benzoyle sur la diphényléthylènediamine a été ébauchée par *Grétillat*, mais il ne donne aucun détail sur cette réaction. Il n'indique ni le point de fusion, ni la solubilité du corps qu'il a obtenu; la méthode de *Baumann-Schotten* paraissait tout indiquée dans ce cas; il pouvait se former deux corps, les dérivés mono- et dibenzoylés:



Monobenzoyldiphenyléthylènediamine.



Dibenzoyldiphényléthylènediamine.

On suspend 10,6 g de diphényléthylènediamine bien pulvérisée dans 38 g de soude caustique à 11 % et on y introduit peu à peu en refroidissant à l'aide de l'eau froide, par de petites portions 12,5 g de chlorure de benzoyle; on fait bien de secouer constamment le vase dans lequel a bien la réaction. On voit disparaître lentement le chlorure de benzoyle; intermédiairement tout se dissout pour se séparer d'abord à l'état d'huile, qui après une ou deux heures se prend en une masse solide. On filtre, puis on lave le résidu à l'eau alcalinisée par un peu de soude caustique, à l'eau et enfin

à l'alcool très aqueux. On recristallise le produit restant sur le filtre de l'alcool et on obtient ainsi des paillettes blanches au point de fusion 181,5 °. L'analyse démontre que c'est la dibenzoyldiphéniléthylènediamine, elle est soluble dans l'alcool, dans la benzine, le toluène et la naphtaline.

Le dosage d'azote révèle les chiffres suivants: 0,305 g de substance donnent

16,5 ccm d'azote humide à 18 ° et une pression barométrique de 746 mm. Cela correspond à

6,13 % d'azote.

La théorie calcule pour le poids moléculaire de la dibenzoyldiphényléthylènediamine = 466,986

6 % d'azote.

tandis que la monobenzoyldiphényléthylènediamine en demanderait bien plus.

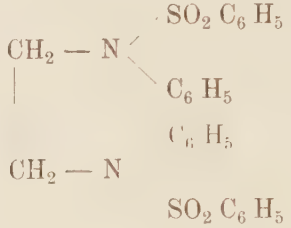
Action du chlorure de l'acide benzolsulfonique sur la diphényléthylènediamine.

Ici, de même que dans la benzoylation de la diphényléthylènediamine on pouvait s'attendre à la formation d'un dérivé monosubstitué et de la diacidoyldiphényléthylènediamine. L'expérience ne m'a fourni que le corps bisubstitué qui se forme de la manière suivante:

On suspend 10,6 g de diphényléthylènediamine bien pulvérisée dans 12,5 g de soude caustique à 33 % et 10 g d'eau, puis on y ajoute en secouant constamment et en refroidissant 17,8 g de chlorure de l'acide benzolsulfonique, ce qui demande environ 2 heures. On observe à un certain moment une dissolution complète de la matière solide et à la fin le fond du vase est rempli d'un gâteau blanc. On lave le précipité filtré à l'eau alcaline, à l'eau, à l'alcool froid, puis à l'alcool chaud et à l'éther; la masse blanche qui reste est

recristallisée de la naphtaline ou du phénol, d'où l'on obtient le corps pur au PF 223 °.

L'analyse démontre l'introduction de deux restes benzinesulfoniques, nous sommes donc en présence de la dibenzènesulfodiphényléthylènediamine.



Elle est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le toluène, le chloroforme, la ligroïne, le xylène, le tétrachlorure de carbone et l'acétone, insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans le phénol et la naphtaline.

Analyse:

La théorie prévoit pour la dibenzinesulfodiphényléthylènediamine au poids moléculaire 491,04 5,76 % d'azote.

0,355 g de substance donnent à 744 mm de pression et 20 ° 17,5 ccm d'azote.

Cela correspond à 5,52 % d'azote. Il reste à remarquer que les dosages d'azotes donnent toujours des résultats un peu faibles et que le mieux est de comburer la substance avec du chromate de plomb et d'employer plusieurs spirales de cuivre.

Dibenzyldiphényléthylènediamine.

Il était à prévoir après tous les résultats que nous avons vus, que l'action du chlorure de benzyle se porterait sur les deux restes amidogènes de la diphénylethylènediamine.

On chauffe au bain de sable pendant 8—10 heures 13 g de chlorure de benzyle, ce qui équivaut à un assez grand excès, avec 10,8 g de diphényléthylènediamine et 6 g de carbonate sodique dissout dans 25 g d'eau [1]). Il est évidemment nécessaire de munir l'appareil d'un refrigérant, sans quoi le chlorure de benzyle s'évaderait avec les vapeurs d'eau. La réeaction est terminée après 10 heures; on distille l'excès de chlorure de benzyle à la vapeur d'eau puis on reprend le résidu par l'eau et l'alcool très dilué qui dissoudrait l'excès de diphényléthylènediamine possible et on recristallise de l'alcool la dibenzyldiphényléthylènediame qui reste. Elle fond à 133—134°. Elle est soluble dans l'acool, le benzine, le toluène, et le xylène, insoluble dans l'eau.

Le dosage d'azote donne les chiffres suivants:

La théorie demande pour $C_{28}\,H_{28}\,N_2 = 335{,}16$

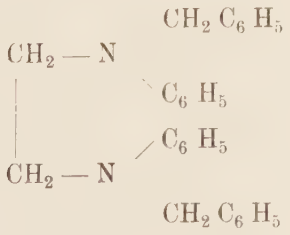
8,36 % d'azote;

0,305 g de substance employée donnent sous une pression barométrique de 746 mm et à 19 °

23 cm³ d'azote,

ce qui équivaut à 8,5 %.

Notre corps est donc sûrement la dibenzylediphényléthylènediamine, attendu qu'un dérivé monobenzylé demanderait bien plus d'azote. Il nous reste à lui attribuer la constitution



[1]) Le carbonate employé était exempt d'eau.

Nitration

de la diacétodiphényléthylènediamine.

La nitration des acétylamines aromatiques donne toujours naissance à des dérivés ortho et para, lorsqu'on ne travaille pas en présence d'un trop grand excès d'acide sulfurique. Ici on pouvait s'attendre à la formation d'un ou de plusieurs derivés mononitrés ainsi qu'aux corps dinitrés.

On introduit peu à peu 15 g de diacétodiphénylethylènediamine dans 60 g d'acide azotique à 64 % additioné d'un peu d'urée pour enlever les traces d'acide nitreux qui pouvaient s'y trouver. On évite durant toute l'opération de monter au-dessus de 0 °. Après avoir tout ajouté on laisse en contact 2 heures, puis on verse dans l'eau glacée; si l'on est parti d'un produit un peu pur on obtient d'abord une masse gluante rouge qui se transforme peu à peu en une poudre jaune. Si, au contraire, la diacétyldiphényléthylènediamine était impure, le produit reste rouge et visqueux. Il importe de laisser en contact environ 24 heures pourque la transformation ait lieu. Le produit brut est un mélange de deux corps, que l'analyse caractérise facilement, comme étant l'un la mono-, l'autre une dinitrodiphényléthylènediamine diacétylée. Le premier de ces deux produits est facilement soluble dans l'alcool, le second ne s'y dissout pas.

La monophényléthylènediamine a été obtenue avec le dérivé mononitré; tandis que le dinitro fournit de l'éthylènediamine. Il était donc important de connaitre les conditions exactes de la formation des deux produits résultants de la nitration.

La mononitrodiacétyldiphényléthylènediamine se forme presque uniquement lorsque dans les proportions indiquées on maintient la température à —15 ° pendant la durée de la nitration, tandis que le dinitro se forme de préférence vers 0 ° et à des températures plus élevées. Il faut toutefois remarquer qu'il est d'importance de ne pas laisser monter trop la température, attendu que dans ce cas on risquerait fort de ne pas obtenir un produit solide. Si l'on veut obtenir du dérivé mononitré seul on travaille à —15 °, si parcontre on tient à n'avoir que de la dinitrodiacétyldiphényléthylènediamine on opère de la manière suivante:

On dissout 40 g de diacétodiphényléthylènediamine dans 80 g d'acide sulfurique en évitant de dépasser la température de 50 °. [L'acide sulfurique employé était à 92 %].

On refroidit cette solution à l'aide d'un mélange refrigérant à 0 °, puis on y introduit peu à peu et en observant la température indiquée, le mélange refroidi de 36 g d'acide azotique [36 ° Bé] et de 40 g d'acide sulfurique ord. [92 %]; cela demande environ 2 heures. On laisse en contact à température ordinaire pendant une nuit, puis on verse dans l'eau glacée qui fait précipiter le dérivé nitré. Celui-ci contient encore un peu de mononitro: on l'en sépare par une extraction à l'alcool qui laisse insoluble la dinitrodiacétodiphényléthylènediamine. Ici aussi il est important de choisir une diacétyldiphényléthylènediamine bien pure comme point de départ, sans quoi, comme dans la préparation de la mononitrodiacétodiphényléthylènediamine, on obtiendrait le produit de réaction comme masse gluante, dont on ne saurait quoi faire.

La mononitrodiacétyldiphényléthylènediamine est facilement soluble dans l'alcool, l'acétone, le benzine,

le toluène et le xylène, peu soluble dans l'eau. Recristallisée de l'alcool concentré ou de l'acétone, elle forme de petits aggrégats au point de fusion 152—153 °; la couleur de ce corps est jaune.

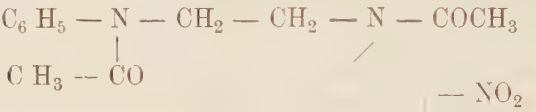
L'analyse nous y révèle l'introduction d'un seul groupe nitro. 0,1405 g de substance donnèrent 13,5 ccm d'azote, la température ambiante étant 16 °, la pression barométrique 747 mm. Cela correspond à

10,95 % d'azote.

La théorie demande pour $C_{18} H_{19} N_3 O_4 = 340{,}33$,

10,91 % d'azote.

Les observations faites dans la suite m'ont donné la certitude que j'étais en présence d'un corps de la série ortho, il reste donc comme constitution:



Orthomononitrodiacétyldiphényléthylènediamine

Le corps peu soluble dans l'alcool, qu'on avait obtenu en nitrant la diacétodiphényléthylènediamine, est très peu soluble dans les dissolvants ordinaires; l'acide acétique glacial en dissout un peu, mais le mieux est de le cristalliser du phénol jusqu'à point de fusion constant 235 °. C'est alors une poudre rouge cristalline.

La dinitrodiacétodiphényléthylènediamine demande théoriquement pour un poids moléculaire = 385,26,

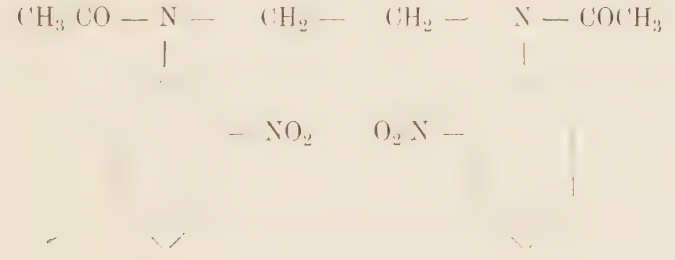
14,53 % d'azote.

0,2939 g de substance ont donné 37,5 ccm d'azote à 20 ° et 752 mm, équivalent à

14,4 % d'azote.

Il reste à remarquer que les résultats analytiques sont toujours un peu faibles dans ce cas, peut-être avons-nous à en chercher la cause dans la rapidité avec laqu'elle ce nitro déflagre.

Les transformations que subit cette dinitrodiphénylèthylènediamine diacétylée paraissent indiquer que la substitution à eu lieu en ortho par rapport aux groupes amidogènes: la mononitrodiphénylèthylènediamine diacétylée fournit, lorsqu'on la nitre, la dinitro PF 235 °, identique à celle qui vient d'être décrite. La constitution du dérivé dinitré est donnée par



Orthodinitrodiacétyldiphénylèthylènediaminé.

Saponification
de la monoorthonitrodiacétodiphenylèthylènediamine.

L'hydrolyse de la nitrodiacétyldiphénylèthylènediamine soluble peut être réalisée de différentes manières, soit en se servant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique ou de la potasse alcoolique. La soude aqueuse ne reágit pas facilement dans ce sens; la potasse alcoolique donne très facilement de la monophénylèthylènediamine, il ne reste que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué qui donnent de bons résultats.

On chauffe pendant 3 – 4 heures 10 g dc mononitrodiacétyldiphénylèthylènediamine avec 40 g d'acide

chlorhydrique 37 % au refrigérant à reflux, puis on laisse refroidir. Il se produit une cristallisation abondante de nitrodiphényléthylènediamine, on filtre et on recristallise le nitro de l'alcool jusqu'à point de fusion constant 212° — 213°.

L'orthomononitrodiphényléthylènediamine est soluble dans les mêmes dissolvants que son dérivé acétylé, toutefois dans des proportions moindres. C'est une poudre ou des mamelons de couleur vert-olive au PF 212—213 °.

L'analyse donne les nombres suivants:

La théorie demande pour $C_{14} H_{15} N_3 O_2 = 256.53$, 16,39 % d'azote.

0,1556 g de substance ont donné par combustion 22,2 ccm d'azote à 14 ° et 746 mm, soit 16,47 % d'azote.

Ces chiffres correspondent bien au mononitrodiphénylidiamidoéthylène, et comme ce corps appartient à la série ortho, sa constitution est donnée par la formule:

$$— NH — CH_2 — CH_2 NH C_6 H_5$$

$$— NO_2$$

Orthomononitrodiphényléthylènediamine.

Saponification

de la dinitrodiacétyldiphényléthylènediamine.

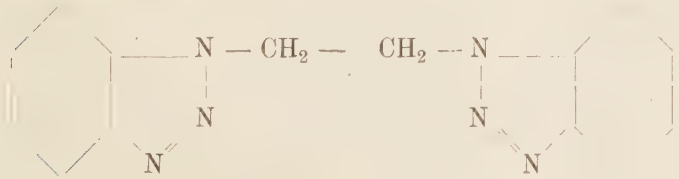
La désacétylation de la dinitrodiacétyldiphényléthylènediamine est moins simple que celle du dérivé mononitré. Elle réussit cependant aussi avec l'acide chlorhydrique fort en dilution dans de l'acide acétique glacial et avec l'acide sulfurique.

On fait bouillir pendant une vingtaine d'heures une partie de dinitrodiacétodiphényléthylènediamine avec

2 parties d'acide acétique glacial et 2 parties d'acide chlorhydrique saturé à 0°. Peu à peu la poudre rouge devient jaune, on laisse refroidir et on filtre. Le précipité qui constitue la nitramine est lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis recristallisé du phénol bouillant.

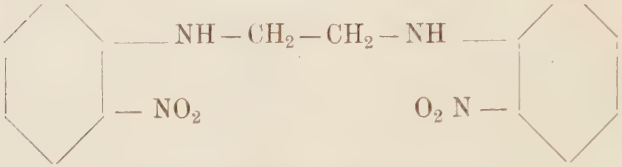
La mononitrodiphényléthylènediamine se distingue bien du dérivé binitré. Tandis que la première est bien soluble dans les différents dissolvants, celle-ci, comme son dérivé diacétylé, se distingue par sa grande insolubilité dans les dissolvants habituels; elle n'est soluble que dans le phénol bouillant et un peu dans la naphtaline, d'où elle cristallise en une poudre jaune au P F 289 °.

Ce corps est difficilement attaqué par les réactifs; le chlorure stanneux en solution acétique glacial le réduit à la longue et à chaud. La solution réduite ne donne pas du tout les réactions des paradiamines, j'ai eu vain essayé d'obtenir avec l'α-naphtol un indophénol, ou de la quinone en oxydant. Il est donc infiniment probable que nous ne sommes pas en présence d'une paranitramine; l'acide nitreux donne avec la solution réduite un précipité blanc, ce qui exclurait l'éventualité d'une métanitramine et il ne nous reste que la constitution d'une orthonitramine, ce qui est appuyé par la réaction du produit de l'action de la dinitrodiphényléthylènediamine sur le chlorure stanneux avec l'acide nitreux: il se forme sans aucun dégagement un précipité blanc, insoluble dans les alcalis qui est peut être la biazimidodiphényléthylènediamine:



Ethylènebiazimidobenzène.

C'est donc un dérivé orthonitré; l'analyse concorde avec les chiffres théoriques pour la dinitrodiphényléthylènediamine et le chéma suivant rend compte de la constitution de ce corps.



Orthobinitrodiphényléthylènediamine.

La théorie prévoit pour l'orthodinitrodiphényléthylènediamine Pm = 301,46, 18,59 % d'azote. 0,155 g de substance fournissent à 16 ° et à 748 mm de hauteur barométrique

25,3 ccm d'azote

soit 18,7 %.

Action de la potasse alcoolique sur la monoorthonitrodiphényléthylènediamine.

La potasse aqueuse est presque sans action sur l'orthomononitrodiphényléthylènediamine. Parcontre ce corps est facilement attaqué par la potasse alcoolique; étant donné que sous l'action de la potasse alcoolique la monoorthonitrodiacétyldiphényléthylènediamine est facilement hydrolysée, il paraissait plus simple d'étudier cette réaction avec le dérivé acétylé, d'autant plus qu'on arrive aux mêmes résultats. Il n'y avait qu'un cas possible à envisager: c'était la scission de la mononitrodiphényléthylènediamine en orthonitrophénol et en monophényléthylènediamine.

$$\begin{array}{l} \text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \text{KOH} = \\ \text{—NO}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{—OK} \\ \qquad + \text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CH}_2\text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{—NO}_2 \end{array}$$

On dissout 20 g de potasse dans 50 g d'alcool, puis on y ajoute à chaud 10 g de mononitrodiacétyl-éthylènediamine et on fait bouillir pendant trois heures.

On ajoute au produit de réaction froid environ 150 ccm d'eau, ce qui détermine la formation d'un précipité blanc. On filtre et on recristallise la masse blanche de l'alcool dilué, d'où l'on obtient des paillettes nacrées au P F 69°,5. [1]) Ce corps ne peut être autre chose que la monophényléthylènediamine.

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2.$$

Elle est facilement soluble dans les dissolvants ordinaires, abstraction faite de l'eau.

Revenons sur la solution d'où nous avons précipité la monophényléthylènediamine; lorsqu'on la sursature d'acide chlorhydrique on n'observe rien; si parcontre on distille à la vapeur d'eau cette dernière solution acide et qu'on extrait avec beaucoup d'éther le liquide qui a passé, qu'on sèche la solution étherée avec du chlorure de calcium et qu'on enlève l'acide qui peut-être retenu avec du carbonate potassique anhydre, on observe à

[1]) Les eaux-mères, distillées à la vapeur d'eau, laissent passer une huile fouillant bien plus haut que l'éthylènediamine qu'on isole par une extraction à l'éther.

Remarquons que Gabriel décrit la monophényléthylène-diamine comme étant une huile, ce que je ne peux par confirmer.

la longue quelques cristaux qui fondent vers 40°; le point de fusion de l'orthonitrophénol étant situé à 44° il est assez probable que les deux corps sont identiques; or si l'on réduit le nitrophénol obtenu dans la scission, on obtient une solution qui est absolument dépourvue des réactions des paranitrophénols, on ne peut observer ni la formation d'indophénols par oxydation avec les amines, ni celle de la quinone avec les oxydants. Il n'était du reste pas important pour la constitution de la mononitrodiphényléthylènediamine de savoir quel était le nitrophénol formé, attendu que l'amidodiphényléthylènediamine nous renseigne suffisamment sur sa nature.

L'analyse donne les chiffres suivants pour la monophényléthylènediamine, qui elle seule peut se former dans cette réaction:

La théorie demande pour $C_8 H_{12} N_2 = 135,78$
20,63 % d'azote.

0,1225 g de substance donnent à 14° et 746 mm de hauteur barométrique
22,1 ccm d'azote
soit 20,8 %.

Action de la potasse alcoolique sur la dinitrodiphényléthylènediamine.

La potasse aqueuse ne réagit pas plus avec la diphényléthylènediamine binitrée qu'avec le dérivé mononitré; autre chose est-ce avec la potasse alcoolique, surtout amylalcoolique: la diphényléthylènediamine binitrée de même que son dérivé diacétylé réagissent avec la potasse alcoolique en fournissant de l'éthylènediamine.

On dissout 20 g de potasse dans 50 g d'alcool amylique et on ajoute 10 g de diacétodinitrodiphényléthylènediamine. A froid on n'observe pas de change-

ment; mais lorsqu'on fait bouillir le mélange pendant 15 heures, on remarque que tout entre en solution et que le liquide s'est fortement coloré, en même temps le produit de réaction exhale une forte odeur d'éthylènediamine. On distille à la vapeur d'eau qui fait d'abord passer l'alcool amylique, puis une solution aqueuse d'éthylènediamine. On décante l'alcool amylique qui n'a presque rien dissout et on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique qui précipite des traces de chlorhydrate d'éthylènediamine. On évapore la couche aqueuse avec de l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi du chlorhydrate d'éthylènediamine qu'on distille (bien sec!) avec de la soude caustique pulvérisée. Il passe un liquide qu'on fractionne en conservant ce qui passe entre 115 — 120 °. Cette fraction, à son tour redistillée, donne facilement une partie passant entre 116 ° et 117 °, se solidifiant à basse température et fondant entre 8° et 9°.

A coté de l'éthylènediamine il se forme un goudron dont je n'ai rien pu tirer.

L'éthylènediamine $C_2H_4(NH_2)_2 = 59{,}96$ demande théoriquement 46,73 % d'azote; 0,1025 g de substance fournissent 42,5 ccm d'azote à 18° et 744 mm de hauteur barométrique ce qui fait 46,86 % d'azote.

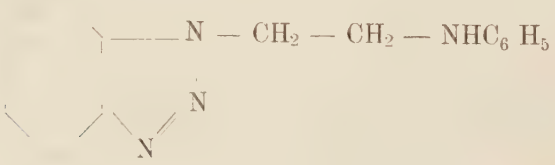
Réduction
de la mononitrodiphényléthylènediamine.

La réduction de la mononitrodiphényléthylènediamine peut être effectuée de différentes manières, soit avec la poudre de zinc et les acides, soit avec le chlorure stanneux. Etant donné la régularité avec laquelle il réagit, j'ai préféré employer le chlorure stanneux pour obtenir un beau produit.

On dissout 36 g d'étain dans 140 g d'acide chlorhydrique à 37 % en ajoutant quelques gouttes de chlorure

de platine; puis on introduit lentement 15 g de mononitrodiphényléthylènediamine et on chauffe 2 à 3 heures. Au bout de ce temps tout est décoloré, preuve que toute la nitroéthylèneaniline est réduite; on élimine l'étain, soit en réduisant les sels étanniques à l'aide de quelques morceaux d'étain, puis précipitant par l'acide sulfhydrique, soit en ajoutant de l'alcali en excès jusqu'à redissolution de l'hydroxyde stanneux et stannique et reprenant par l'éther qui dissout l'amidodiphényléthylènediamine. La solution éthérée est évaporée, le résidu est cristallisé de l'alcool jusqu'à ce que le point de fusion soit constant et on obtient alors un produit fondant à 65° se présentant en feuillettes nacrées solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et ses homologues, ainsi que dans la ligroïne, l'acétone et les acides.

Ce corps n'a pas du tout les propriétés des paradiamines: Avec les oxydants et les phénols l'amidodiphényléthylènediamine ne donne pas d'indophénols. De même la nouvelle amine, traitée en solution acide par l'acide chromique ne fournit pas de quinone, si facile à reconnaître grâce à son odeur. Avec l'acide nitreux et l'amidodiphényléthylènediamine la réaction a lieu sans dégagement de gaz, il se précipite un corps blanc, mais il n'y a pas trace de coloration brune, ce qui démontre que nous ne sommes pas en présence d'une métadiamine. Il ne nous reste qu'une évidence; notre corps est l'orthomonoamidodiphényléthylènediamine; comme telle elle réagit avec l'acide nitreux en donnant un corps azimido qui est probablement le précipité blanc que j'ai observé:



De même cette orthodiamine devra fournir un dérivé imidazolique que j'ai en effet pu obtenir.

L'analyse demande pour C_{14} N_3 H_{17} = 226,61 théoriquement 18,55 % d'azote.

0,107 g de substance ont donné à 14 ° et 746 mm de hauteur barométrique

17.3 ccm d'azote.

ce qui correspond à

18,67 % d'azote.

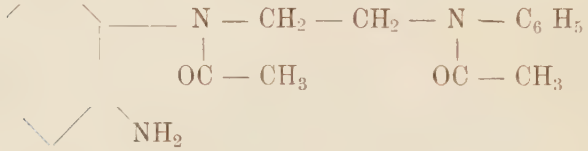
Reduction
de la monoorthonitrodiacétyldiphényléthylènediamine en solution acétique.

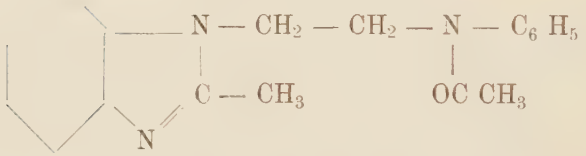
La mononitrodiphényléthylènediamine diacétylée étant de la série ortho, il était possible d'obtenir un corps imidazolique dans la réduction en solution acétique.

On dissout 19 g de nitrodiacétyldiphényléthylènediamine dans 30 g d'acide acétique glacial, on dilue avec 50 ccm d'eau et on ajoute par petites portions 27 g de poudre de zinc. On observe d'abord une coloration rouge-fuchsine intense, qui tourne au violet, puis se convertit en jaune pour devenir enfin nulle. On termine la réduction au bain-marie en y restant environ $^1/_2$ heure. Après refroidissement on filtre, on lave à l'eau et on recristallise le produit 2 à 3 fois de l'alcool dilué ou de l'acétone, d'où l'on l'obtient en gros cristaux au PF 152°—153°.

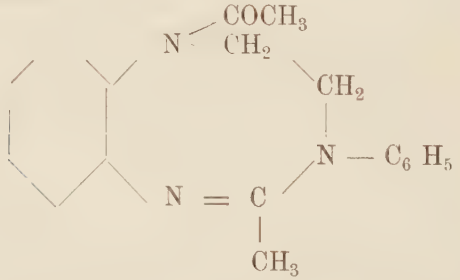
Ce nouveau corps est facilement soluble dans tous les dissolvants à part l'eau, où il se dissout en faible proportion à chaud. Traité par l'acide nitreux en solution acide et acétique on n'obtient pas de diazodérivé et par conséquent on n'observe aucune copulation avec

les naphtols et leurs dérivés sulfoniques en solution alcaline. On peut donc admettre avec une certaine certitude que le groupe nitro dans la réduction acétique à été transformé, non en groupe amidogène libre, mais qu'il y existe maintenant à l'état combiné. Or les cas d'anhydrisation imidozolique ne sont pas rares dans ces conditions, et il est fort probable que la réaction suivante a eu lieu:





Il reste à remarquer que la molécule de l'orthomonamidodiacétyldiphényléthylènediamine hypothétique possède un second groupe acétyle et que l'anhydrisation aurait pu avoir lieu à ses dépens. Mais une configuration comme



n'a encore guère été observée; tandis que toutes les propriétés du nouveau corps répondent á la constitution d'un imidazol et comme tel il fournit un corps jaune lorsqu'on le fond avec l'anhydride phtalique et le chlorure

de zinc. Notre nouveau corps est donc fort probablement le ν-éthylènephénylamidomésométhylbenzimidazol acétylé ou mieux le mésométhyl-ν-acétylphénylamidoéthylène-benzimidazol.

La théorie demande pour

$C_{18} H_{19} N_3 O = 292{,}45$

14,37 % d'azote.

0.2008 g de substance fournisent

26,1 ccm d'azote

or cela n'est autre chose que

14,5 % d'azote.

Sulfonation
de la diphényléthylènediamine.

Nous savons que les amines parasulfonées se comportent d'une façon assez intéressante lorsqu'on les fond avec les alcalis: il se forme l'acide phénolsulfonique correspondant avec élimination simultanée du groupe amidogène. La sulfonation de la diphényléthylène-diamine a été entreprise dans ce but; le plus simple est de travailler de la manière suivante:

On introduit à froid et peu à peu 10,6 g de diphényléthylènediamine bien pulvérisée dans 32 g d'acide sulfurique fumant à 25 % d'anhydride. Après avoir tout ajouté, on laisse encore une heure à température ordinaire, puis on chauffe doucement au bain-marie. Au bout de 20 minutes la sulfonation est terminée, on verse 100 ccm d'eau dans le produit de réaction, on filtre et on lave à l'eau jusqu'à ce que toute réaction d'acide sulfurique avec le chlorure de baryum ait disparue On dissout l'acide diphényléthylènediaminesulfonique, dans 15 g de soude caustique aqueuse à 30 % et 50 g

d'eau et on laisse cristalliser le sel de soude. Celui-ci parait être un mélange, il cristallise très mal. Lorsqu'on empâte 1 partie de ce sel sodique avec 4 parties de potasse solide et 5 parties d'eau et qu'on distille en chauffant au bain d'huile, puis au bain de sable pour arriver à 250° et à feu nu pour atteindre environ 300°, on obtient une couche aqueuse et quelques cristaux (P. F. 70°) qui pourraient bien être de la monophényléthylènediamine. La couche aqueuse, évaporée (après filtration) avec de l'acide chlorhydrique, fournit, distillée avec de la potasse caustique en poudre, un liquide dont une fraction bout à 115°—120° et qui ressemble sur tous les points à l'éthylènediamine.

La diphényléthylènediamine se comporte dans toutes ses réactions comme une amine bisecondaire. Elle donne des indophénols et des indamines lorsqu'on l'oxyde avec les paramidophénols ou les paradiamines.

Pour obtenir le produit d'oxydation avec le paramidophénol on opère de la manière suivante:

On dissout 10,6 g de diphényléthylènediamine dans 10 g d'acide chlorhydrique à 37 % et 100 g d'eau puis on y ajoute la solution de 11 g de paramidophénol dans 50 g d'acide acétique à 50 % et on oxyde à froid en y indroduisant peu à peu une solution de 20 g de bichromate potassique dans l'eau.

Il se forme un précipité noirâtre qu'on filtre et qu'on lave à l'eau. La pâte obtenue ainsi est sèchée sur une assiette poreuse et parait être l'indophénol auquel on s'attendait.

Si dans cette réaction en remplace le paraamidophénol par le même poids de paraphénylènediamine, l'oxydation est instantanée et il y a formation d'indamine.

L'indophénol qui n'a aucune tendance à être attaqué par la potasse aqueuse, se décompose lorsqu'on le chauffe

avec la potasse alcoolique. Toutefois les rendements en éthylènediamine qui doit se former à coté de l'oxyphénazone ne sont que faibles; on opère de la manière suivante:

On empâte 1 p. d'indophénol ou d'indamine avec 4 p. de potasse solide et 10 p. d'alcool puis on chauffe pendant 15 heures. On distille l'éthylénediamine à la vapeur d'eau, ou la recueille dans de l'acide chlorhydrique; on évapore cette solution, puis on distille avec de la potasse en poudre et on rectifie le produit.

Le rendement n'est que $^2/_5$ de la théorie.

Outre la diphényléthylènediamine orthodinitrée décrite dans le présent travail, on connait un second dérivé dinitré, préparé par *Gattermann* [1]) en chauffant en tube scellé un mélange de bromure d'éthylène et de métanitraniline, c'est donc la métadinitrodiphényléthylènediamine. J'en ai préparé un peu d'après les indications de *Gattermann*; les rendements sont mauvais.

Lorsqu'on traite ce corps par la potasse, soit aqueuse, soit alcoolique, on ne remarque aucun changement, et dans les 2 cas on regagne facilement la métadinitrodiphényléthylènediamine employée.

Dans toutes ses réactions ma diphényléthylènediamine dinitrée se comporte absolument comme un dérivé ortho, jamais je n'ai pu isoler le corps correspondant de la série para. Ici peut-être la réaction de *Gattermann* pouvait donner un résultat: j'ai chauffé un mélange de 9 g de bromure d'éthylène et de 13 g de paranitraniline à 150 ° en présence d'un peu d'eau en tube scellé; après avoir enlevé à l'aide d'eau la paranitraniline dans le produit de réaction, il restait très peu de produit peu soluble dans les dissolvants ordinaires, mais ne suffisant

[1]) Gattermann u. Hager, Ber. XVII, 778.

même pas pour faire une analyse; le résultat n'était donc pas favorable. Une paradinitrodiphényléthylènediamine pouvait être intéressante au point de vue de la réaction qu'elle pouvait engendrer avec la potasse. Si dans la préparation de la paradinitrodiphényléthylènediamine hypothétique on travaille en présence de carbonate sodique et d'eau, les rendements ne sont guère meilleurs qu'en employant le procédé de *Gattermann;* j'ai chauffé ensemble pendant 24 heures au refrigérant à reflux 9,3 g de bromure d'éthylène, 13,8 de paranitraniline, 6 g de soude calcinée et 10 g d'eau. Après avoir enlevé avec l'eau bouillante la paranitraniline qui y est soluble il ne reste plus rien, tandis que les eaux d'extraction laissent cristalliser de la paranitraniline pure.

Ici nous avons donc à enrégistrer un résultat tout-à-fait négatif.

J'ai soumis aux mêmes réactions l'orthonitraniline; dans les 2 cas les rendements sont un peu meilleurs et on obtient un produit fondant vers 300°, peu soluble dans les dissolvants ordinaires, de couleur jaune et cristallisant du phénol. Malheuresement toutes ces manipulations avaient tant épuisé les quelques grammes de produit brut qu'une analyse devenait impossible.

Il ne reste plus que quelques observations d'importance secondaire. La diphényléthylènediamine réagit avec le dinitrochlorobenzène en fournissant un corps nitré orangé, teignant la soie en solution alcoolique en lui communiquant cette nuance. Comme nous avons vu plus haut le chlorure de diazobenzène parait donner avec notre base un corps diazoamidé.

Il est certain que l'étude des homologues de la diphényléthylènediamine fournira quelques points intéressants, d'autant plus que dans certains cas les règles de substitutions seront plus faciles à établir.

II^ME PARTIE.

RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'AMIDOCAMPHRE.

INTRODUCTION.

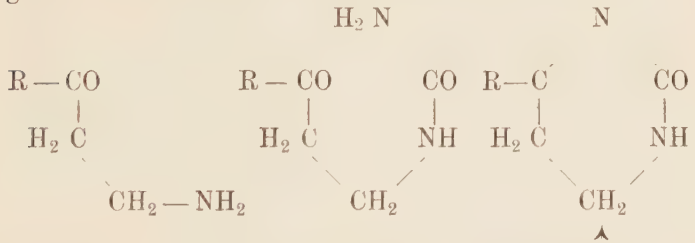
Nous savons depuis 1827 que le cyanate d'ammonium, lors de sa préparation, se transforme immédiatement en urée; c'est la synthèse classique de *Wœhler*.

Depuis lors une foule d'amines ont été transposées à l'état le cyanates en urées substituées d'après le chéma:

$$H-N=CO\,.\,NH_2\,R \qquad H_2N-CO-NHR$$

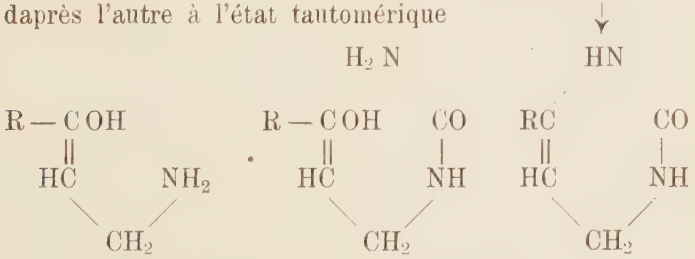
et $R-N=CO+NH_2\,R'$ $\quad RNH\,CO\,NHR'$

Traube [1]), en faisant réagir le cyanate de potassium sur les sels des β-amidocétones, n'a pas pu obtenir les urées correspondantes: celles-ci éliminent tout de suite une molécule d'eau en formant un noyau. Le produit de condensation peut être représenté par 2 formules de constitution possibles, d'après l'une l'amidocétone réagirait comme étant



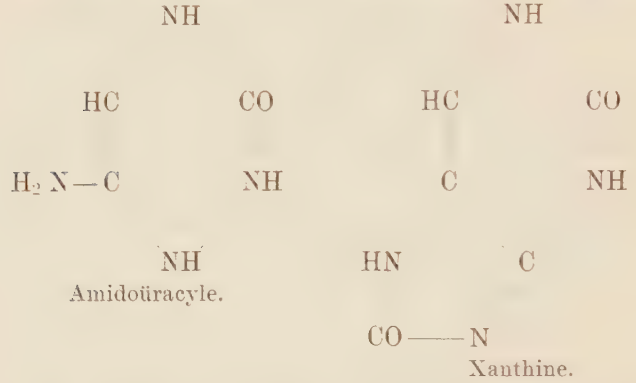
β-Amidocétone. Urée hypothétique. Corps de Traube.

d'après l'autre à l'état tautomérique



[1]) Ber. XXVII, 277.

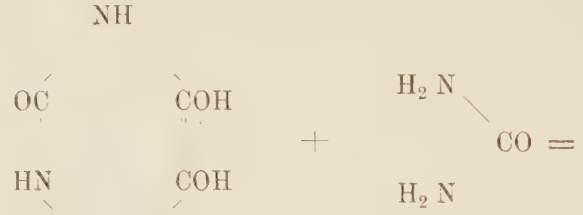
D'après *Traube* il n'y a que la seconde formule de constitution qui soit possible, vu que *Behrend* [1]) n'a pas réussi à transformer l'urée derivée de l'amidoüracyle en xanthine, et d'après les considérations de M. *Rupe.*



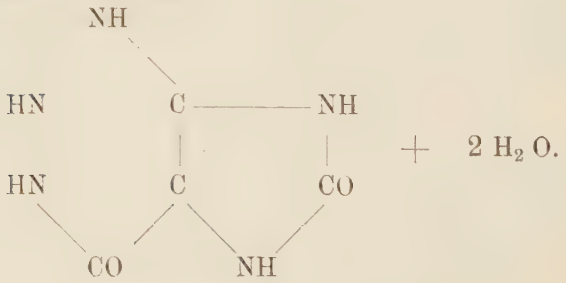
Amidoüracyle.

Xanthine.

Cela tient sans doute à ce que le groupe CO ne peut pas réagir dans sa forme tautomérique COH attendu qu'à l'état de COH la condensation réussit toujours, à citer la transformation de l'acide isodialurique par réaction avec l'urée en acide urique. [2])



Acide isodialurique.



Acide urique.

[1]) Ann. **229,** 40, **231,** 248.

[2]) Behrend, Ber. XXI, 999; Ann. **251,** 235.

La déduction nécessaire, d'après *Traube*, serait donc, qu'une condensation ne peut avoir lieu que lorsque le composé amido- ou urocétonique réagit sous la forme tautomérique

$$R—COH=CH-N=$$

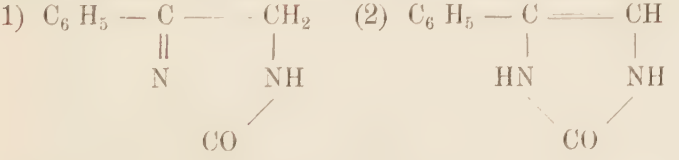
Partant des sulfocyanocétones, *Tscherniak* [1]) obtient un dérivé de l'acide thiocarbonique

qui ne se condense pas en formant un dérivé du thiazol; cela confirmerait donc les déductions de MM. *H. Rupe* et *Traube*.

M. *H. Rupe*, auquel je dois le sujet présent, a d'autre part essayé de préparer les urées dérivées des α-amidocétones, et a obtenu des résultats vraiment intéressants. Dans le cas de l'urée de l'ω-amidoacétophénone

$$C_6H_5COCH_2NH_2$$

nous ne pouvons obtenir le corps auquel on devait s'attendre: l'urée hypothétique élimine immédiatement une molécule d'eau en donnant un nouveau corps auquel on peut assigner 2 formules de constitution différentes:



Phénylimidazolone [2]) de M. H. Rupe.

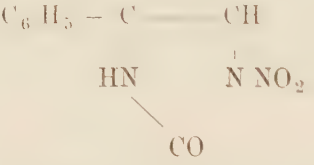
qui dérivent de

Phénacylurée.

[1]) Communication de M. Tscherniak à M. Rupe.

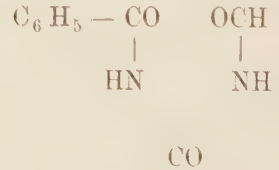
[2]) H. Rupe über Uréïde von α-Ketonalkoholen, Ber. XXVII, 582.

De prime abord lestravaux de *Behrend* et de *Traube*[1]) nous portaient à admettre la seconde structure, surtout étant donné la condensation facile qui a lieu. Un fait toutefois ne s'explique pas alors: c'est que lorsqu'on acétyle la phénylimidazolone à refus, on ne peut obtenir qu'un dérivé monoacétylé, cas prévu par la formule (1), tandis que la constitution (2) demande l'introduction de deux restes acétyles dans une action à outrance. Toutefois ici déjà je ferai observer que la phénylimidazolone s'acétyle très-facilement, propriété qui la distingue notamment de la camphoimidazolone. L'action des oxydants toutefois nous montre quelle est la constitution de la phénylimidazolone. L'acide azotique réagit à froid sur ce corps; le dérivé nitré qui se forme est probablement une nitramine analogue aux nitrohydantoïnes de *Franchimont*, soit



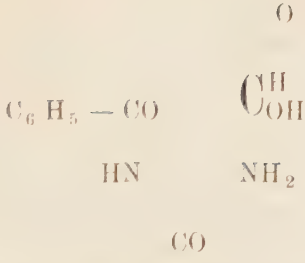
Nitrophénylimidazolone.

La nitrophénylimidazolone se décompose avec un excès d'acide azotique vers 50° et il se forme la formylbenzoylurée



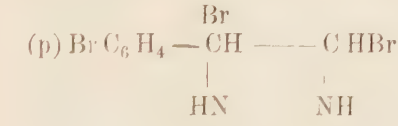
qui elle-même se scinde sous l'action des alcalis ou les acides en acide formique et en benzoylurée.

[1]) Gabriel u. Posner, Ber. XXVII. 1037.



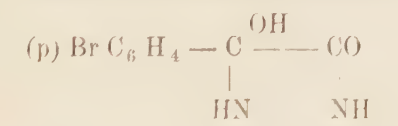
Cette oxydation montre bien nettement qu'il faut admettre une double liaison entre les deux atomes de carbone fondamentals.

L'action du brome sur la phénylimidazolone donne, d'aprés M. *H. Rupe* une tribromphénylimidazolone, qui avec l'alcali fournit de l'acide bromphénylglyoxylique,

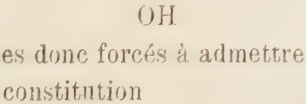


Tribromphénylimidazolone huileuse.

se décomposant facilement en donnant d'après le même auteur une bromoxycetophénylimidazolone.



Ce dernier corps, réduit par l'amalgame de sodium, engendre quantitativement de l'acide amygdalique



Nous sommes donc forcés à admettre pour la phényl-imidazolone la constitution

```
C6 H5 — C ═══ CH
        |      |
       HN     NH

          CO
```

Parmi les dérivés des imidazolones de M. *Rupe* nous avons à classer les métapyrazolones de MM. *Pinner & Lifschütz.* Ils les obtiennent en traitant les produits d'addition de l'acide cyanhydrique et des aldéhydes, donc les nitriles des acides α-oxycarboxyliques, par l'urée

$$R - \underset{H}{C} = O + HCN = R - \underset{OH}{CH} - CN$$

puis il se forme une uréïde

```
       NHCONH2
       |
R —  CN
       |
       CN
```

qui avec l'eau fournit l'acide correspondant

```
       NHCONH5
       |
R —  CH
       |
       COOH.
```

Ce corps traité par les acides, perd de l'ean et forme la métapyrazolone de la série

```
R — CH ——— NH
     |       |
     CO      CO

         NH
```

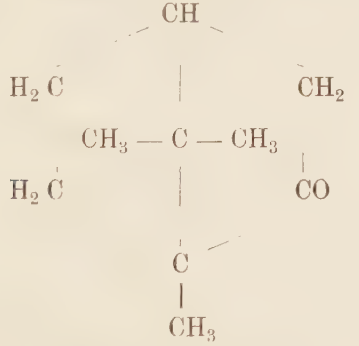
Métapyrazolone.

Or, ces métapyrazolones (cétodihydroimidazolones) se transforment facilement en corps nommés métapyrazols comme dans le cas de la styrylmétapyrazolone, et souvent celle-ci se forme directement sans passer par la métapyrazolone, tels que l'isobutylmétapyrazol et le phénylmétapyrazol. On assigne aux métapyrazols la structure moléculaire suivante:

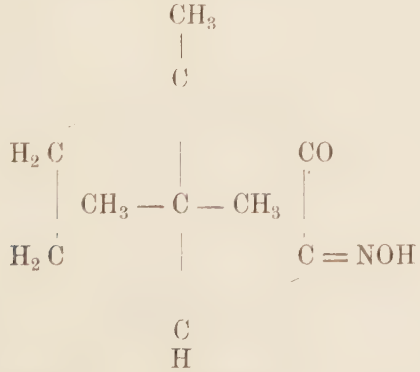
R-Métapyrazol ou oxy-R-isoïmidazolone.

Il était intéressant d'étudier la réaction de l'acide cyanique sur les α-amidocétones cycliques et comme telle un exemple paraissait surtout curieux, c'était la réaction avec l'amidocamphre.

Les derniers travaux de *Bredt* [1]) nous ont donné la constitution du camphre avec une certaine certitude:



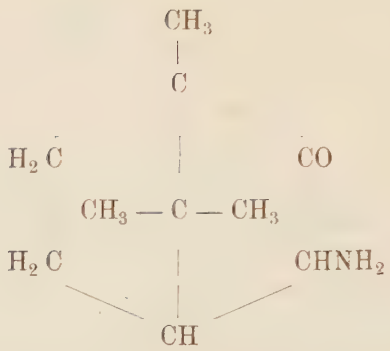
Claisen et Manassé l'ont transformé en isonitroso-camphre [2])



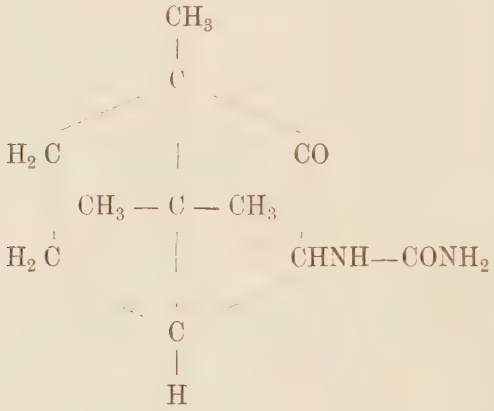
qui réduit, fournit de l'amidocamphre.

[1]) Bredt, Ber. XXVI, 3047.

[2]) Claissen et Manassé, Ann. **274,** 11, Ber. XXII, 530.

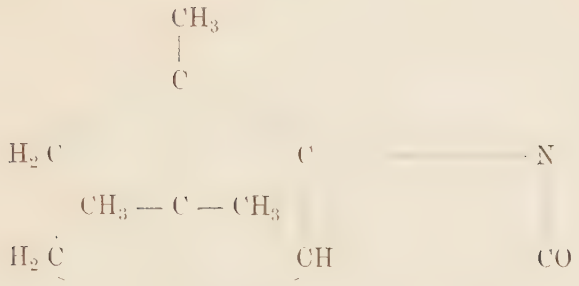


L'amidocamphre fornit facilement une urée, qui a probablement la configuration suivante



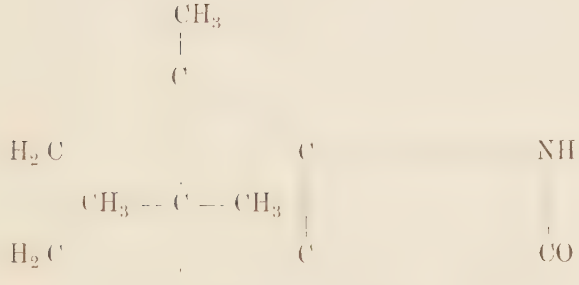
Camphoürée.

L'analyse démontrant nettement dans ce cas que nous sommes en présence de l'urée et non de l'uréïde condensée, et une condensation intérieure paraissant possible, il était intéressant de l'étudier. En effet l'action des agents deshydratants enlève aisément une molécule d'eau à la camphoürée en la transformant en un nouveau corps qui est l'uréïde anhydrisée que nous cherchions et à l'aquelle nous devons assigner l'une des deux configurations suivantes

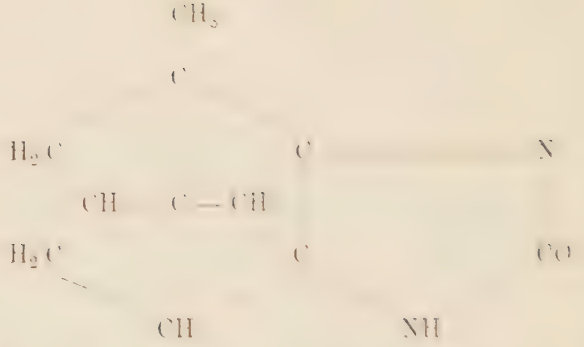


Camphoïmidazolone

ou



La seconde constitution correspondrait à celle de la phénylimidazolone; on lui oppose la formation difficile de la camphoïmidazolone, les résultats négatifs obtenus lors des essais nombreux d'acétylation, à l'encontre de la formation facile de la monacétylphénylimidazolone, la stabilité du noyau de la camphoïmidazolone vis-à-vis des oxydants, comparée à celle de la phénylimidazolone. Le caractère tout-à-fait différent de la camphoïmidazolone et les faits ennoncés nous permettent d'émettre pour celle-ci la structure moléculaire d'une isoïmidazolone donc



En effet, on comprend bien plus facilement avec cette constitution, pourquoi la camphoïmidazolone ne s'acétyle pas sans être détruite complètement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des matières premières.

Le point de départ, le nitrosocamphre, a été préparé d'après la méthode de *Claisen et Manasse* [1]) avec quelques petites modifications. Ces deux auteurs recommandent le procédé suivant:

On dissout 102 g de camphre dans 500 ccm d'éther absolu, puis on y ajoute 15,2 g de sodium découpé en menus morceaux ou mieux encore en fil; le tout se trouve dans un ballon bien spacieux (de 2 l au moins). On refroidit à l'aide d'eau glacée, puis on y ajoute une première petite portion de nitrite d'amyle dont le poids total à ajouter est de 78 g; cette première réaction est très vive; on la laisse passer et on peut hardiment continuer par de plus fortes fractions, tout en attendant chaque fois que la principale action soit achevée. (Il est important de munir l'appareil d'un bon refrigérant, sans quoi on aurait des risques de perdre tout l'éther et par suite de cela d'avoir une réaction très irrégulière). Lorsqu'on a tout ajouté, on laisse pendant une nuit à température ordinaire; le lendemain on verse dans de l'eau glacée et on extrait le bornéol et l'alcool amylique avec de l'éther, tant qu'il se colore encore en jaune. La couche acqueuse finalement est sursaturée à froid avec de l'acide chlorhydrique ou bien mieux avec l'acide acétique qui séparent le nitrosocamphre de son sel alcalin, on filtre, on lave à l'eau ot on sèche le produit final.

[1]) Claisen et Manasse, Ann. 274, 71; Ber. XXII, 530.

Pour les opérations suivantes il est inutile de recristalliser le nitrosocamphre. J'ai trouvé qu'on peut tranquillement réduire l'éther employé de la moitié, c'est-à-dire que 250 cm^3 suffisent pour la réaction (pour 102 g de camphre); il faut alors toutefois agiter constamment de ballon et ajouter le nitrite d'amyle par de petites portions.

Lorsqu'on a séparé la solution du nitrosocamphre sodé de la couche étherée, on fait bien de faire passer par la solution alcaline un courant d'air enlevant les dernières traces d'éther. Dans cette réaction on peut estimer que 30 – 35 % du camphre employé sont un bon rendement en nitrosocamphre.

Amidocamphre.

Claisen et Manasse donnent la méthode suivante: On dissout 9 g d'isonitrosocamphre dans 50 ccm d'acide acétique glacial, on y ajoute 100 ccm d'eau, puis peu à peu 18 g de poudre de zinc; on laisse reposer pendant une heure, on chauffe une demi-heure au bain-marie, en ayant soin d'avoir un refrigérant sur le ballon, dans lequel on opère, pendant toute l'opération et on laisse refroidir. On décante des impuretés et du zinc inattaqué, puis on sursature de soude caustique aqueuse qui dissout les sels de zinc à l'état de zincate sodique et sépare l'amidocamphre à l'état huileux. On reprend plusieurs fois par l'éther qui dissout l'amidocamphre, on réunit les extractions éthérées et on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec qui détermine la précipitation de l'amidocamphre à l'état de chlorhydrate, qu'on filtre et qu'on sèche.

Il arrive souvent que le chlorhydrate d'amidocamphre se sépare de la solution éthérée à l'état de masse poisseuse; pour obvier à cet inconvéniant, nous avons trouvé qu'on fait bien mieux de précipiter l'amidocamphre à l'aide de l'acide carbonique à l'état de carbonate insoluble dans l'éther. Il ne reste plus qu'à filtrer et à sècher le produit obtenu de cette manière:

27 g de nitrosocamphre fournissent 26 g de carbonate d'amidocamphre.

Etant donné la grande volatilité de l'amidocamphre, j'ai essayé de distiller à la vapeur la solution sursaturée d'alcali qu'on obtient après la réduction, vu que dans les extractions à l'aide de l'éther il se forme souvant des émulsions fort désagrables. Partant de 27 g de nitrosocamphre j'ai réduit comme d'habitude avec 18 g de poudre de zinc, 50 ccm d'acide acétique glacial et 100 ccm d'eau; après avoir sursaturé de soude caustique le mélange provenant de la réduction, j'ai distillé à la vapeur d'eau l'amidocamphre (pendant 4 h.), j'ai extrait à l'éther ce qui avait passé, puis précipité la solution éthérée par l'acide carbonique, ce qui donne le carbonate d'amidocamphre qu'on filtre et qu'on sèche. Le rendement était mauvais: 10 g de carbonate d'amidocamphre.

Le carbonate d'amidocamphre se présente en feuillettes nacrées et ne donne pas de résultats constants en l'analysant.

Action de l'acide cyanique sur l'amidocamphre.

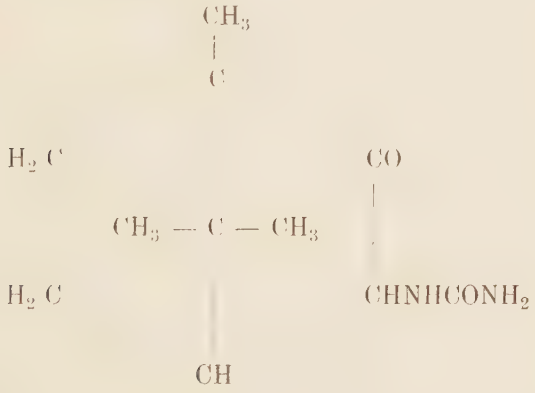
L'action de l'acide cyanique sur l'amidocamphre est assez nette; elle fournit de la camphoürée a coté d'une huile que je n'ai pas pu caractériser.

On dissout 10 g d'amidocamphre à l'état de carbonate dans 7 g d'acide chlorhydrique à 37 % et 10 g d'eau, puis après dissolution on dilue avec de l'eau à 150 ccm et on ajoute 10 g de cyanate de potassium solide à la solution froide. Il est important de travailler à froid, sans quoi on risque de n'obtenir qu'une huile et pas d'urocamphre. Après 1 jour de repos, le vase est rempli de beaux cristaux qu'on filtre et qu'on lave à l'eau. On recristallise l'urée de l'acétone ou de l'alcool dilué qui la donne pure d'un coup. Les eaux-mères qu'on obtient dans la recristalisation du produit de l'acétone, laissent déposer une huile très dense qui se solidifie à la longue à froid; de même que l'urocamphre ordinaire elle fournit avec les déshydratants de la camphoïmidazolone et parait donc être dans un certain rapport avec la camphoürée, peut-être même stéréochimique. L'urocamphre ordinaire retient de l'acétone qui part soit à 35 °, soit en sèchant sur la plaque à filtrer par un courant d'air. Cette précautiom est nécessnire; si l'on déssèche la camphoürée à température de bain-marie, on obtient une masse poisseuse, pas commode à employer dans les opérations ultérieures. Si l'on travaille dans la préparation de l'urée du camphre vers 80 °, il ne se forme pas du tout de ce corps, tout l'amidocamphre étant converti en une huile probablement identique à celle qui se forme accessoirement lorsqu'on travaille à froid, car elle aussi fournit de la camphoïmidazolone avec l'acide sulfurique concentré, et même avec une certaine facilité. Si donc on travaille à froid dans les conditions prescrites, on obtient avec 100 g de carbonate d'amidocamphre 100 g de camphoürée cristallisée.

La camphoürée fond à 169 °, elle est facilement soluble, dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le benzène et

ses homologues, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique. Elle forme de sels avec les acides, mais ils ne cristallisent que très mal.

Chauffée à 200 °, elle subit une modification assez singulière: elle se transforme en une huile incristallisable et il se dégage de l'ammoniaque. Du reste la camphoürée perd facilement de l'eau en donnant la camphoïmidazolone. Etant donné que notre urée contient encore un radical cétonique,



elle devrait fournir avec l'hydroxylamine une oxime et avec la phénylhydrazine une hydrazone; qu'on travaille en solution alcaline caustique ou en présence de carbonate ou encore d'acétate sodique je n'ai pu réaliser les conditions pour la formation de ces corps.

La théorie demande pour $C_{11}H_{18}O_2N_2$ Pm = 209,61

13,37 % d'azote,
62,85 % de carbone
8,57 % d'hydrogène.

0,1693 g de substance donnent
20,7 ccm d'azote

à 23 ° et 754,5 mm de hauteur barométrique, équivalant à 13,48 % d'azote.

0,2027 g de camphoürée donnent, comburée:

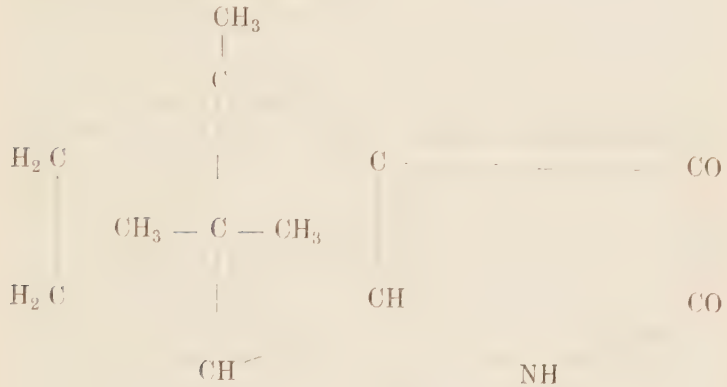
0,4688 g d'acide carbonique soit 63,07 % de carbone et 0,1573 g d'eau soit 8,62 % d'hydrogène.

	Théorie:	Trouvé:
N	13,37 %	13,48 %
C	62,85 %	63,07 %
H	8,57 %	8,62 %

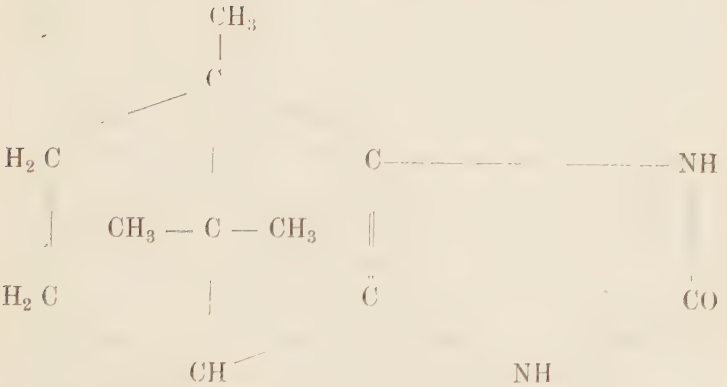
Camphoïmidazolone.

Nous avons déjà entrevu les résultats de l'action des agents déshydratants sur la camphourée, elle est caractéristique et fournit toujours de la camphoïmidazolone. Lorsqu'on dissout p. e. l'urocamphre dans l'acide sulfurique concentré, il y a coloration verte puis brune, et après quelque temps il devient impossible de déceler une trace d'urée dérivée de l'amidocamphre dans le produit de réaction. Ce dernier, versé sur de la glace, précipite en blanc plus ou moins verdâtre, cela dépendant des conditions dans lesquelles on a travaillé, et après purification nous obtenons un corps blanc fondant au-dessus de 320 °. De même, lorsqu'on fond ensemble un mélange de camphoürée et de chlorure de zinc anhydre, on obtient avec un bon rendement un nouveau dérivé du camphre identique avec la camphoïmidazolone. Le pentoxyde de phosphore agit de même, mais très violamment, de même que l'oxychlorure et le trichlorure de phosphore qui ne donnent qu'un petit rendement en camphoïmidazolone. Dans toutes les préparations de la camphoïmidazolone, on remarque toujours la présence d'une quantité minime d'un corps plus facilement soluble que l'imidazolone et ayant une fluoresceuse jaune assez intense.

Les rendements en camphoïmidazolone sont très variables, ils dépendent d'une foule de circonstances tels que la température, la durée de l'action et surtout l'agent employé. Comme nous avons vu dans l'introduction, deux formules sont possibles:



ou



Nous avons discuté les raisons pour lesquelles nous croyons pouvoir adopter la première de ces configurations; nous repétons que partant du fait que la phénylimidazolone de M. *H. Rupe* correspond à la seconde des structures moléculaires décrites, que celle-ci est d'une formation très facile à l'encontre du mode d'obtention de la camphoïmidazolone, que la phénylimidaz-

olone s'acétyle facilement, tandis que le dérivé du camphre est détruit lorsqu'on le soumet à l'acétylation, puis enfin le peu de stabilité de la phénylimidazolone vis-à-vis de l'action oxydante de l'acide azotique qui la scinde en formylbenzoylurée symétrique, comparé avec la résistance du noyau camphoïmidazolonique qui ne parait donner qu'un corps nitré.

La préparation de la camphoïmidazolone se fait le plus aisément à l'aide de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc fondu.

Dans le cas de l'anhydrisation de la camphoürée avec l'acide sulfurique, on la dissout dans l'acide sulfurique à 94 % à froid et on chauffe jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la couleur caractéristique verte. On verse le produit de réaction dans de l'eau glacée, on filtre et on lave à l'eau froide le précipité plus ou moins vert pour enlever tout l'acide sulfurique. Le produit brut est sèché sur des assiettes poreuses puis recristallisé d'un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fort qui retient la matière fluorescente et laisse cristalliser la camphoïmidazolone brute. Celle-ci est purifiée complètement, si on la soumet à deux recristallisations de l'alcool peu acide et a alors un point de fusion situé au-dessus de 320 °. La camphoïmidazolone est un corps blanc, peu soluble dans l'alcool, dans l'acide acétique, soluble dans l'acide sulfurique concentré, un peu dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, insoluble dans l'éther, l'acétone, la ligroïne, la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'éther acétique. Elle parait former un sel alcalin qui se colore facilement en rose à l'air, oxydation qui a surtout lieu en milieu alcalin alcoolique; avec les acides on n'observe guère de formation de sels.

Lorsqu'on travaille avec le chlorure de zinc comme

déshydratant on a soin de le refondre préalablement, on le mélange intimement avec la camphoürée et on chauffe; à 120° la masse devient grumeleuse, à 145° elle se boursouffle et elle fond à 170°, température à laquelle on reste jusqu'à apparition de la coloration rose qui caractérise la fin de la réaction. Cette opération se fait de même dans un vase ouvert, afin de pouvoir agiter et le chauffage est pratiqué à l'aide d'un bain d'huile. Le produit de réaction froid est repris par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique qui dissout le chlorure de zinc et la matière colorante fluorescente et laisse l'imidazolone non dissoute. On recristallise le corps insoluble de l'alcool aiguisé fortement avec de l'acide chlorhydrique par addition d'un peu d'eau ultérieurement, puis de l'alcool pur. Il reste à remarquer qu'on ne peut rien retirer des eaux-mères, et que la purification très pénible ne rend que 25 % de l'imidazolone brute en produit pur.

Voici un extrait de quelques essais que j'avais faits lors de l'étude des conditions de formation de la camphoïmidazolone:

1) 0,5 g de camphoürée sont dissout dans 3 g d'acide sulfurique mélangé avec 3 g d'acide acétique glacial, on chauffe une heure au bain-marie, on précipite par de l'eau glacée l'imidazolone, on filtre, on lave à l'eau jusqu'à réaction neutre; obtenu 0,45 g de produit brut verdâtre.

2) 0,5 g de camphoürée et 2 g d'acide sulfurique à 96 % sont chauffés 1 heure au bain-marie. On précipite par de l'eau glacée, on filtre, lave à l'eau et sèche. Rendement: 0,3 g d'un produit vert foncé ne donnant plus de produit pur.

3) 0,5 g de camphoürée, 2 g d'acide sulfurique à 96 % et 1 g d'acide acétique glacial sont chauffés au

bain-marie pendant 20 minutes; on précipite, on isole le produit de réaction comme pour 1) et on obtient 39 g de produit très blanc, rendant bien lorsqu'on le cristallise. Le liquide était faiblement vert.

4) 1 g d'urée et 4 g d'acide sulfurique à 96 %, chauffés pendant 5 minutes au bain-marie, donnent un liquide vert foncé rendant un peu mieux que l'essai 2).

5) 15 g d'urocamphre se dissolvent aisément dans 60 g d'acide sulfurique à 96 %, le mélange s'échauffe fortement en se colorant un peu en vert, on y ajoute immédiatement 60 g d'acide acétique glacial qui fait tourner la coloration verte au brun. On chauffe pendant 15 minutes au bain-marie: le liquide reprend sa couleur verte. On a ici le point sensible; si la coloration devenait plus foncée les rendements seraient défectueux. On verse sur de la glace en évitant de former des grumeaux qui englobent le colorant vert, en ajoutant par de petites portions la solution sulfurique à la glace pilée. On obtient en appliquant ces précautions des flocons blancs, très jolis qu'on filtre et qu'on sèche. Le rendement est de 75 % de l'urée employée.

6) 1 g d'urée, 6 g d'acide sulfurique à 96 % et 6 g d'acide acétique glacial sont chauffés au bain-marie pendant une dizaine de minutes. La coloration finale était jaune, le produit de réaction, précipité comme d'habitude, est très beau, mais le rendement n'est que 0,4 g d'imidazolone.

7) 1 g d'urée, 6 g d'acide sulfurique et 6 g d'acide acétique glacial sont chauffés au bain-marie pendant 45 minutes, la coloration est brune, le produit final est gris est le rendement est 0,7 g.

8) 5 g de camphoürée, 30 g d'acide sulfurique à 96 % et 20 g d'acide acétique glacial sont portés lentement à 80 °. On maintient au bain-marie pendant

1 heure, la coloration est verdâtre et le rendement en produit gris-vert est de 3 g.

9) Si l'on abandonne à froid pendant 3 heures le mélange à 1 g d'urée et de 3 g d'acide sulfurique on obtient en précipitant par la glace le produit de réaction, 0,1 g de produit blanc.

10) On dissout 1 g d'urée dans 3 g d'acide sulfurique à 100 % puis on y ajoute en refroidissant 3 g d'acide sulfurique fumant à 10 % d'anhydride. On laisse à froid pendant une heure et on isole à l'aide de la glace: 0,2 g de produit grisâtre.

Ces 10 essais sont tirés d'une série d'environ 60 genres de réactions; ils indiquent les meilleurs rendements qu'on peut obtenir avec l'acide sulfurique. Parmi les études que j'ai faites sur l'action du chlorure de zinc sur l'urocamphre, j'ai à mentionner plusieurs essais:

1) Le mélange intime de 4 g de chlorure de zinc refondu et de 2 g de camphoürée est chauffé assez rapidement vers 170 ° au bain d'huile; on reste à cette température jusqu'à l'apparition de la coloration qui caractérise la fin de la réaction, on laisse refroidir et on extrait avec de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique. On obtient alors, en chauffant au bain-marie, des flocons blancs, qu'on filtre, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche.

Le rendement est moyen: 0,6 g de produit grisâtre.

2) 1 g d'urée, 8 g de chlorure de zinc sont chauffés rapidement à 170 °, on isole de la manière décrite 1 g de produit très blanc. La durée de l'action était de 5 minutes et la coloration de la masse fondue rose.

3) Les proportions employées sont 2 g d'urée et 4 g de chlorure de zinc fondu. Le produit mélangé est porté à 120 ° et commence à mousser; après 2 minutes on monte à 160 °, la coloration est lie-de-vin (après $1^1/_2$ min.) et devient vieux-rose après une demi-minute.

On prend 2 minutes pour arriver à 170° (la couleur est alors rouge-framboise), deux minutes pour atteindre 175° et 2 minutes à 180° (coloration rouge). Le produit de réaction donne alors 0,6 g de substance grise.

4) 1 g d'urée est porté à 170°, le produit fond, à 190° la masse fondue dégage de l'ammoniaque en se transformant en une huile très dense incristallisable.

5) 3 g d'urocamphre sont chauffés avec 12 g d'acide chlorhydrique à 37 % pendant une heure au bain-marie; on précipite par l'eau l'imidazolone formée: le rendement n'est que très faible; 0,2 g.

L'acide chlorhydrique condense très mal la camphoürée et ne peut donc être employé pour la préparation de la camphoïmidazolone,

La camphoïmidazolone ne réagit ni avec l'hydroxylamine, ni avec la phénylhydrazine, résultats auxquels on s'attendait du reste. L'acide azotique réagit avec elle en donnant sans doute un corps nitré jaune, très soluble dans l'alcool, peu dans l'eau. Elle absorbe lentement les vapeurs de brome, tandis que cet agent liquide s'y substitue très violamment en détériorant une partie du produit de réaction. L'iodure de méthyle parait agir sur elle en donnant à 100° dans le tube scellé en présence d'alcool un corps très soluble dans ce dernier véhicule. En solution dans la potasse alcoolique la camphoïmidazolone se colore en rouge intense en présence d'air; après quelque temps de contact on précipite par les acides un corps absolument modifié jaunâtre et fluorescent. L'anhydride acétique n'acétyle pas la camphoïmidazolone, même une longue ébullition ne l'altère pas; mais lorsqu'on opère en présence d'acétate sodique on obtient un corps facilement soluble dans l'alcool, qu'on purifie par de nombreuses cristallisations fractionnées,

mais qui n'est ni une mono-, ni une diacétylcamphoïmidazolone. Le chlorure d'acétyle agit dans le même sens, tandis que le chlorure de benzoyle ne l'attaque pas en présence d'alcali.

Il est regrettable que le manque de matériel et les difficultés qui empêchent la préparation de nos corps ne nous aient pas permis une étude plus approfondie et sans doute très intéressante; j'ajouterai encore que l'analogue de la camphourée, la thiocamphoürée se forme très facilement et parait s'anhydriser sans difficulté; la camphothioürée fond à 188,5° et a des propriétés analogues à celle de la camphoürée. [1])

Analyse de la camphoïmidazolone. $C_{11} H_{16} N_2 O$ [Pm = 191,65] demande

14,62 % d'azote
68,703 % de carbone
8,34 % d'hydrogène.

0,1032 g de substance fournissent à 22° et 745,5 mm de hauteur barométrique

13,7 ccm d'azote

équivalent à 14,75 % d'azote.

0,1635 g de camphoïmidazolone ont donné par combustion 0,4129 g d'acide carbonique et 0,1251 g d'eau, ce qui correspond à 68,86 % de carbone et 8,5 % d'hydrogène, soit:

	Théorie:	Trouvé:
N	14,62 %	14,75 %
C	68,703 %	68,86 %
H	8,34 %.	8,5 %.

[1]) La camphothioürée s'obtient facilement en évaporant une solution de 10 g de carbonate d'amidocamphre dans 7 g d'acide chlorhydrique à 37 % et 50 g d'eau avec 20 g de sulfocyanate potassique. On la recristallise de l'alcool dilué ou de l'acétone et on a un corps ayant le PF 188,5 °.

Il reste donc a espérer que la constitution de la camphoïmidazolone soit bientôt aussi bien établie que celle de son analogue, la phénylimidazolone; peut être devrons nous des résultats concluants à des essais d'oxydation, plus fertils que les méthodes que j'ai employées.

Résumé.

I. Etude de la diphényléthylènediamine; avec le chlorure de benzoyle d'après la méthode de *Baumann-Schotten* cette base fournit un dérivé dibenzoylé, de même qu'avec le chlorure de l'acide benzolsulfonique, avec l'anhydride acétique, avec le chlorure de benzyle la substitution est de deux radicaux pour une molécule d'éthylèneaniline. La dinitrosodiphényléthylènediamine se transpose avec l'acide chlorhydrique alcoolique; la paradinitrosodiphényléthylènediamine ne donne plus la réaction de *Liebermann*, elle fournit une gallocyanine violette, un bleu de *Meldola* bleu-gris et se décompose avec l'alcali aqueux en donnant de l'éthylènediamine. La diacétodiphényléthylènediamine se nitre en donnant un mélange d'orthomononitrodiphényléthylènediamine et d'orthodinitrodiphényléthylènediamine diacétylées. Celles-ci par hydrolyse donnent les nitrodiphényléthylènediamines. Les nitrodiphényléthylènediamines de même que leurs dérivés acétylés réagissent avec la potasse: la mononitrodiphényléthylènediamine fournit avec la potasse alcoolique la monophényléthylènediamine tandis que le dérivé orthobinitré met en liberté de l'éthylènediamine. L'orthomononitrodiacétyldiphényléthylènediamine réduite en solution acétique, engendre le γ-phénylacétylamido-éthylènemésométhylbenzimidazol, tandis que l'orthonitro-diphényléthylènediamine avec le chlorure stanneux donne l'orthomonamidodiphényléthylènediamine. La diphényl-éthylènediamine se sulfone en donnant probablement un

mélange d'acides mono- et disulfoniques qui se décomposent sous l'action de la potasse fondante en éthylènediamine et son dérivé monophénylé (en petite partie). Comme amine bisecondaire la diphényléthylènediamine donne, oxydée avec le paramidophénol ou les paradiamines, des indophénols et des indamines qui donnent naissance à un peu d'éthylènediamine lorsqu'on les met en préssence d'alcalis alcooliques. L'ortho- et la paranitraniline réagissent très mal avec le bromure d'éthylène.

La métadinitrodiphényléthylènediamine de *Gattermann* n'est pas attaquée par les alcalis.

II. Etudes sur l'amidocamphre; préparation de la camphourée avec le carbonate d'amidocamphre et le cyanate de potassium en présence d'acide chlorhydrique; l'urocamphre ne donne pas d'oxime, ni d'hydrazone; par anhydrisation il y a formation d'un noyau, la camphoimidazolone; discussion de la constitution de ce corps. La camphoïmidazolone n'a pu être acétylée ni benzoylée. De même que la camphoürée, la camphothioürée se forme facilement.

MULHOUSE, 24 Décembre 1894.

CH. GASSMANN.